

G. HALPHEN

COULEURS ET VERNIS

9

Encyclopédie de Chimie Industrielle

J.B. BAILLIÈRE & FILS

R. S. S. Sadtler
april 1929

ENCYCLOPÉDIE DE CHIMIE INDUSTRIELLE ET DE MÉTALLURGIE

COULEURS ET VERNIS

DU MÊME AUTEUR

La pratique des essais commerciaux, et industriels, 1892, 2 vol. in-18 jésus de chacun 350 p., avec figures. Matières minérales, 1 vol. — Matières organiques, 1 vol. (*Bibliothèque des connaissances utiles*). Chaque volume . . 4 fr. »

L'Industrie de la soude, 1 vol. in-18 jésus de 500 p., avec figures. (*Encyclopédie de Chimie industrielle*). . . .

Histoire des parfums et hygiène de la toilette, par S. Piesse, édition française par F. Chardin-Hadancourt et H. Massignon et G. Halphen. 1889. 1 vol. in-18 jésus de 372 pages, avec 70 figures, cart. (*Bibliothèque des connaisances utiles*) 4 fr. »

Chimie des parfums et fabrication des savons, par S. Piesse. 1890, 1 vol. in-18 jésus, de 397 pages, avec 78 figures, cartonné (*Bibliothèque des connaissances utiles*) . . . 4 fr. »

A LA MÊME LIBRAIRIE

Des couleurs et de leurs applications aux arts industriels, à l'aide des cercles chromatiques, par E. Chevreul, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 2e *édition*. 1888, 1 vol. in-folio, avec 27 pl. col., cart. . . . . 40 fr. »

Des couleurs, au point de vue physique, physiologique, artistique et industriel, par E. Brucke. 1 vol. in-16, de 344 pages, avec 46 fig. (*Biblioth. scientifique contemporaine*). . . 3 fr. 50

La lumière et les couleurs, par Aug. Charpentier, professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-16 de 325 pages, avec 20 figures. (*Bibliot. scient. cont.*). 3 fr. 50

Le dessin et la peinture, par Ed. Cuyer, prof. aux Ecoles de la ville de Paris. 1 vol. in-16 de 350 p., avec 250 fig., 5 fr. »

Les matières colorantes et la chimie de la teinture, par Tassart, ingénieur-répétiteur à l'Ecole centrale, 1889, 1 vol. in-18 jésus, avec 26 fig., cart. (*Bibl. des conn. utiles*). 4 fr. »

L'industrie de la teinture, par Tassart 1890. 1 vol. in-18 jésus, avec 56 fig., cart. (*Bibl. des connaiss. utiles.*). . . 4 fr. »

Aide-mémoire pratique de photographie, par A. Londe. 1 vol. in-18 jésus de 320 pages, avec 51 fig. et 1 pl. en photocollographie, cart. (*Biblioth. des connaiss. utiles*). . . 4 fr. »

La photographie et ses applications aux sciences, aux arts et à l'industrie, par J. Lefevre, 1 vol. in-16 de 350 p., avec 100 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine* . . 3 fr. 50

Les industries d'amateur. Le papier et la toile, la terre, la cire, le verre et la porcelaine, le bois, les métaux, par H. Graffigny. 1 vol. in-18 jésus de 365 p. avec 395 fig. cart. (*Bibliot. des connaissances utiles*). . . . . 4 fr. »

Les secrets de la science et de l'industrie, par le professeur Héraud. 1 vol. in-18 jésus de 350 pages, avec 165 fig., cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles* . . . . . . 4 fr. »

Nouveau dictionnaire de chimie, par E. Bouant, agrégé des sciences physiques. 1 vol. gr. in-8 de 1,200 pages, avec 400 figures. . . . . 25 fr. »

Angers, imprimerie A. Burdin et Cie, rue Garnier, 4.

GEORGES HALPHEN

INGÉNIEUR CHIMISTE
CHIMISTE AU LABORATOIRE DU MINISTÈRE DU COMMERCE

COULEURS

ET

VERNIS

Avec 29 figures intercalées dans le texte

COULEURS
LAQUES COLORÉES, COULEURS SIMPLES
COULEURS PAR MÉLANGES

VERNIS
MATIÈRES RÉSINEUSES ET RÉSINE
HUILES A VERNIS, LAQUES ET VERNIS
FORMULAIRES DE VERNIS, VERNIS DIVERS
ET ENDUITS

PARIS
LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS
19, Rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain.

1895



PRÉFACE

En écrivant ce livre : *Couleurs et Vernis*, nous avons désiré présenter l'ensemble des connaissances générales relatives à la fabrication de ces produits, tant au point de vue technique proprement dit que dans leurs rapports avec l'art, l'industrie et l'hygiène.

On trouvera réunis ici tous les renseignements qui peuvent guider l'artiste ou l'artisan dans le choix des substances qu'il veut employer et le fabricant dans les manipulations qu'entraîne leur préparation ; le mélange et la charge des couleurs ont été l'objet d'une étude spéciale faite sur les couleurs qui se prêtent le plus particulièrement à ces

opérations : les *verts de chrome*, ce qui a nécessité une étude approfondie des *jaunes de chrome* et des *bleus de Prusse*. Pour l'exposé de ces notions, il a été adopté une marche uniforme qui se reproduit à propos de chaque couleur : la synonymie, la composition chimique, la fabrication, les propriétés et les usages.

Les degrés de solidité et de toxicité, qui ont une si grande importance pour le véritable artiste et pour l'hygiéniste ont été indiqués.

Il nous a été possible de recueillir un grand nombre de renseignements pratiques sur les procédés les plus employés dans la fabrication des couleurs et des vernis, et nous avons conscience que l'étude de ce livre pourra rendre service aux fabricants qui voudront bien le consulter.

Cet ouvrage renferme quelques figures représentant les appareils les plus usités dans la fabrication; nous devons remercier M. Lévy Finger, qui a eu l'obligeance de mettre à notre disposition quelques-unes d'entre elles représentant ses ateliers de Dugny.

Ce n'est pas seulement aux artistes et aux fabricants de couleurs que ce livre s'adresse ; les chimistes et les amateurs y trouveront nombre de renseignements utiles.

G. HALPHEN.

1er Juin 1894.

COULEURS ET VERNIS

PREMIÈRE PARTIE

COULEURS

INTRODUCTION

Les peintres de l'antiquité, les contemporains d'Apelle, ne connaissaient que quatre couleurs : une couleur *blanche* carbonatée, présentant tous les caractères du carbonate de chaux, un ocre *jaune*, un ocre *rouge* et un *noir*.

Plus tard, au temps de Pline, la palette du peintre s'était déjà enrichie d'un certain nombre de couleurs telles que : le blanc de plomb, le massicot, le minium, l'orpiment, les laques rouges de pourpre (retirées d'un coquillage spécial qu'on rencontrait sur les bords de la Méditerranée), le cinabre, l'indigo, les émaux bleus, les verts de cuivre, les terres brunes, les noirs de charbons et la sépia.

Depuis, les progrès incessants de la chimie aussi bien que les besoins de l'industrie ont fait

naître un grand nombre de couleurs dont quelques-unes du plus grand éclat. Malheureusement si des progrès considérables ont été accomplis dans la préparation des couleurs au point de vue de leur éclat, on ne peut en dire autant lorsqu'on examine ces produits sous le rapport de leur solidité, c'est-à-dire de leur fixité, de leur résistance aux agents physiques et chimiques auxquels ils sont fatalement soumis, quelque soin qu'on apporte à la conservation des objets sur lesquels ils sont appliqués.

Et si, en constatant comme chacun, que les couleurs actuellement en usage ne présentent pas toutes les qualités de résistance qu'on trouvait chez celles qu'employaient les anciens, nous en recherchons les causes, nous les trouvons aisément dans les exigences commerciales qui font que le fabricant (qui seul aujourd'hui prépare les couleurs employées par les peintres, alors qu'autrefois l'artiste broyait lui-même les matières qu'il mettait en œuvre) les exigences commerciales, disons-nous, obligent le fabricant à jeter sur le marché des produits éclatants, ayant les allures d'une marchandise exceptionnelle, au plus bas prix possible. Le jugement de l'acheteur, s'exerçant seulement sur les propriétés qu'il est à même d'apprécier, on conçoit fort bien que l'attention des industriels ait été attirée d'une façon spéciale sur l'éclat des couleurs, et qu'au contraire, la question de solidité ait été

négligée, puisque, dans la plupart des cas le consommateur est dans l'impossibilité d'en apprécier momentanément la qualité. Il ne faut donc pas voir, dans le fait de cette différence de fixité des couleurs antiques et modernes, l'aveu d'une supériorité scientifique ou pratique de nos ancêtres. Elle est simplement le résultat de la manifestation d'un courant d'exigences et de besoins tout différents.

D'ailleurs nous estimons qu'il y a lieu d'établir une distinction entre les matériaux employés dans les œuvres d'art et ceux utilisés pour les choses courantes et usuelles ; si nous reconnaissons qu'il est absolument indispensable que les couleurs employées dans les arts soient aussi inaltérables que possible, nous pensons que cette qualité, qui toutefois ne saurait être négligée, ne doit passer qu'en second rang, lorsqu'il s'agit, non plus de produits capables de fixer l'état de nos arts pour les faire revivre aux yeux de nos descendants, mais de gros produits destinés à être détruits ou recouverts dans un espace de temps variable, mais toujours court, et pour lesquels l'absolue inaltérabilité de la teinte n'est pas un caractère indispensable.

Nous insistons sur ces différences, pour montrer que ce défaut, qui porte préjudice aux artistes et dont ceux-ci se plaignent à bon droit, n'est que le résultat du besoin de plaire à la clientèle et de satisfaire aux exigences de la concurrence.

Avant d'aborder l'étude spéciale de chaque couleur, rappelons les principes généraux de la physique et de la chimie des couleurs, et exposons les procédés employés pour la fabrication des laques.

PHYSIQUE DES COULEURS

RAYONS COLORÉS

L'action de la lumière n'est pas la même sur tous les corps parce que les différentes substances ne se comportent pas à son égard de même façon, tout au moins sous le rapport de l'intensité des actions. La matière a, en effet, la curieuse et inexpliquée propriété d'absorber des proportions différentes de cette lumière et aussi de lui faire subir une décomposition spéciale dont l'effet est de transformer le rayon de lumière blanche en une série de sept rayons de nuances distinctes dont les couleurs sont : le violet, l'indigo, le bleu, le vert, le jaune, l'orangé et le rouge; de plus, elle est susceptible de retenir parfois, en les absorbant, certains d'entre eux. Les autres rayons qui se trouvent alors émis donnent, par leur mélange, un nouveau rayon qui, agissant sur la rétine de notre œil, y produit une sensation particulière, d'où résulte la perception d'une couleur qui est celle du corps.

Ainsi un corps qui absorbe six rayons du spectre pour ne renvoyer que le rayon bleu est un corps *bleu*.

Un autre corps qui ne réfléchirait que le rayon rouge serait un corps *rouge*.

Lorsque l'absorption des rayons lumineux est complète, il en résulte l'obscurité.

La décomposition du rayon lumineux blanc en sept rayons diversement colorés étant obtenue, si par un artifice quelconque on arrive à les mélanger entre eux, on reproduit le rayon de lumière blanche primitif.

La coloration dépend non seulement du mélange des couleurs entre elles, mais aussi de la quantité de lumière qui s'y ajoute. C'est pourquoi l'on n'obtient pas les mêmes nuances en agissant ou sur les rayons lumineux ou sur les matières colorantes. Ces effets sont connus du plus ignorant des artistes qui sait combien diffèrent les tons obtenus suivant qu'on mélange du blanc à une couleur ou qu'on étend cette couleur en couche mince sur du blanc.

Les couleurs blanches employées dans la peinture ne sont point le résultat du mélange de toutes les couleurs ; ce sont seulement des matières qui se bornent à réfléchir la lumière sans lui faire subir de décomposition de l'ordre de celle qui produit les phénomènes de coloration.

COULEURS SIMPLES ET COULEURS COMPOSÉES

Nous avons vu précédemment que le rayon de lumière blanche pouvait être décomposé en sept rayons ayant chacun leur couleur propre et que la réunion de ces sept couleurs reproduisait le rayon de lumière blanche. On peut se demander quels seraient les phénomènes de coloration que provoquerait non pas la réunion de ces sept rayons, mais de certains d'entre eux. Il convient d'abord de remarquer que le jaune, le bleu et le rouge, sont réellement les seules couleurs primitives, puisque le vert peut être produit par l'union des rayons jaunes et bleus, que le violet résulte de l'assemblage du rouge et du bleu et que l'orangé est composé de rouge et de

jaune. Or, il peut arriver que par un choix judicieux le mélange de deux rayons diversement colorés, produise de la lumière blanche. Dans ce cas les deux couleurs capables de provoquer un tel effet sont dites *complémentaires* l'une de l'autre, ou plus simplement *complémentaires*. Toute couleur réfléchie est la *complémentaire* de la couleur absorbée.

Le vert (mélange de bleu et jaune) est complémentaire	du	rouge.
Le violet (mélange de rouge et bleu)	—	jaune.
L'orangé (mélange de jaune et rouge)	—	bleu.
Le rouge	—	vert.
Le jaune	—	violet.
Le bleu	—	orangé.

Lorsqu'au lieu d'agir sur des rayons colorés, on mélange en proportions convenables des couleurs ayant un certain degré d'opacité, le mélange au lieu de produire du blanc, donne du gris pur.

Cette lumière qui fait paraître gris notre mélange est d'ailleurs de même nature que celle qui est renvoyée par un corps qui nous semble blanc. Elle n'en diffère que que par la quantité de rayons lumineux mis en jeu.

Si cette proportion venait à être nulle, le corps qui produirait cette absorption nous apparaîtrait en noir absolu.

Le mélange de deux couleurs non complémentaires donne une troisième couleur dont l'intensité lumineuse est parfois égale et d'autre fois différente de celle des couleurs mises en jeu.

Ainsi les mélanges (1) de bleu et de vert donnent

(1) Dans toutes les considérations qui suivent, nous supposons que les couleurs employées pour l'obtention de ces mélanges ont été préalablement amenées au même degré d'opacité et d'intensité lumineuse.

toutes les nuances comprises entre ces deux couleurs, avec toute leur intensité lumineuse.

Au contraire, en mélangeant du rouge et du jaune on obtient un orange plus gris que l'orange normal, c'est-à-dire ayant moins d'intensité colorante.

Les résultats de ces mélanges peuvent être prévus à l'avance et leur énonciation est simplifiée par l'adoption du mode d'exposition suivant [1] qui consiste à donner aux six couleurs mises en jeu les numéros que nous leur assignons dans le tableau ci-dessous et auxquels les considérations suivantes se rapportent :

1. Rouge,
   rouge orange.
2. Orange,
   jaune orange.
3. Jaune,
   jaune vert.
4. Vert,
   bleu vert.
5. Bleu,
   bleu outremer.
6. Outremer,
   violet.

COULEURS PRODUITES PAR LE MÉLANGE DE DEUX COULEURS

1° Le mélange en toutes proportions de deux couleurs dont les numéros se suivent donne des nuances intermédiaires avec toute leur intensité lumineuse et colorante.

2° Le mélange en parties égales de deux couleurs dont les numéros impairs ne sont séparés que par un seul numéro pair, produit la couleur qui les sépare mais avec moins d'intensité colorante.

3° Le mélange en parties égales de deux couleurs de

(1) Pour plus de détails voyez J. G. Vibert, *La science de la peinture*, page 46 et suivantes.

numéros pairs séparées par une seule autre impaire produit un gris qui se rapproche un peu de la couleur qui les sépare.

4° Le mélange en parties égales de deux couleurs qui, dans notre tableau, sont séparées par deux autres, et qui par conséquent se trouve être toujours, le mélange d'une couleur paire et d'une impaire, produit un gris qui se rapproche de la couleur impaire.

COULEURS PRODUITES PAR LE MÉLANGE DE TROIS COULEURS

1° Le mélange en parties égales de trois couleurs qui se suivent, dont deux sont impaires et une paire, produit cette couleur paire avec moins d'intensité colorante.

Ainsi le mélange du jaune, du vert et du bleu, produit un vert plus gris que le vert normal, mais moins que celui produit par le mélange de jaune et bleu.

2° Le mélange en parties égales de trois couleurs qui se suivent, dont deux sont paires et une impaire, produit un gris qui se rapproche de la couleur impaire. C'est ainsi que le mélange de jaune, de vert et d'orange, par exemple, produit un gris jaunâtre.

3° Le mélange en parties égales de trois couleurs impaires, produit le gris parfait.

4° Le mélange de trois couleurs paires produit le gris parfait.

Dans tous ces mélanges, la teinte obtenue serait influencée du côté de la couleur dont on augmenterait la dose.

CHIMIE DES COULEURS

CAUSES QUI MODIFIENT LA COLORATION DES CORPS

La variation de la composition chimique d'un corps ou

de l'état d'arrangement de ses molécules, sont des causes capables de modifier plus ou moins profondément sa couleur primitive. Lorsque l'on considère l'action des divers agents sur les principes colorés, les phénomènes observés conduisent à les ranger en deux classes :

1° Les couleurs qui, sous l'influence des agents physiques, changent de nuance ou dont la coloration est détruite tout en conservant avant et après la même composition chimique.

Tels sont par exemple :

Le sulfure de mercure qui, formé par la voie humide au moyen d'un polysulfure, se présente sous la forme d'une poudre noire, ne tarde pas à changer de teinte sous l'influence d'une ébullition prolongée avec un excès de polysulfure ; il donne alors un produit dont la nuance est celle du vermillon ordinaire. Cependant, si nous analysons ces deux corps, nous constatons qu'ils résultent également de la combinaison du soufre et du mercure, que ces deux éléments s'y trouvent accouplés dans les mêmes proportions, et que les variations de la teinte sont le résultat d'une action autre que celles d'ordre chimique proprement dit.

Il en est de même de l'iodure de mercure ; ce sel se présente sous la forme d'une poudre rouge assez semblable au vermillon, si on vient à le soumettre à l'action de la chaleur, il ne tarde pas à se convertir en une couleur jaune, qui est encore de l'iodure de mercure ayant la même composition HgI^2 que le produit qui lui a donné naissance, mais en différant probablement au point de vue de l'arrangement de ses molécules. Il suffit pour s'en convaincre de tracer une croix sur la feuille de papier qui porte cette substance, en exerçant sur elle une certaine pression. On remarque alors que la variété jaune rede-

vient rouge aux points qui ont subi l'effort de la pression.

2° A côté de ces substances dont la coloration se modifie suivant l'état d'agrégation, d'arrangement, etc., de leurs molécules, il en est d'autres chez lesquelles le changement de teinte n'est que l'effet de la variation de leur composition chimique. Les sels de cobalt et de cuivre sont notamment très aptes à produire ces phénomènes.

L'iodure de cobalt par exemple donne naissance à deux hydrates. L'un formé à une température élevée, ne renferme que deux molécules d'eau, sa formule est $COI^2, 2H^2O$ et sa couleur verte; l'autre obtenu à une température plus basse, renferme six molécules d'eau et possède une couleur rouge brunâtre. D'autre part, le sulfate de nickel, renfermant son eau de cristallisation, est une matière verte à reflets brillants, tandis que le même sulfate dont on a extrait l'eau est une masse blanche d'aspect terne. Ce sulfate anhydre de nickel, reprend sa couleur primitive lorsqu'on lui restitue la quantité d'eau qu'on lui avait soustraite.

ACTION CHIMIQUE DE LA LUMIÈRE

La lumière n'a pas seulement pour effet de développer les phénomènes physiques tels que ceux de coloration; elle est aussi susceptible de produire ou de provoquer des réactions chimiques dont quelques-unes ont reçu des applications remarquables.

Nous voulons parler notamment du caractère qu'ont certains sels métalliques, tels que le chlorure d'argent, d'être décomposés lorsqu'ils sont soumis à son influence, phémonènes dont on tire parti en photographie.

Nul n'ignore le rôle que jouait la lumière dans les anciens procédés de blanchiment sur prés, et on a montré combien son influence était précieuse pour l'obtention d'huiles de lin siccatives peu colorées. Un grand nombre de phénomènes d'oxidation lente ne s'effectuent que par son concours; elle est aussi capable de provoquer des combinaisons d'une grande énergie, telles que la formation des composés chlorés et en particulier l'union du chlore et de l'hydrogène. A côté de ces qualités précieuses dont le génie de l'homme a tiré et tire chaque jour le plus grand profit, la lumière jouit de propriétés funestes aux couleurs. Il est curieux de remarquer que cette même lumière qui engendre et crée les couleurs, semble trouver plaisir à détruire dans certains cas les colorations qu'elle produit.

CONSIDÉRATIONS SUR LA FABRICATION DES COULEURS

Les couleurs employées dans les arts, sont des oxydes ou des sels minéraux; elles sont parfois aussi empruntées aux substances végétales désséchées, ou à leur combinaison avec les matières minérales; enfin elles peuvent provenir de la coloration, au moyen de substances tinctoriales retirées du goudron de houille, de produits d'origine minérale, le plus souvent dépourvus de couleur propre, mais possédant parfois une coloration personnelle. Quelle que soit d'ailleurs la nature de la substance colorée, son application nécessite qu'elle soit réduite à un état particulier qui demande deux opérations distinctes, l'une ayant pour but de l'amener à l'état pulvérulent, l'autre destinée à lier ensemble toutes les molécules de façon à former une pâte plus ou moins épaisse, suivant les besoins, mais permettant toujours d'obtenir l'adhérence de ces poussières aux surfaces sur lesquelles elles sont appliquées.

Telles sont les couleurs dites à l'*huile*, à l'*eau*, à la *colle*, au *miel*, à la *gomme* à *la cire* et à la *fresque*.

Toutes les substances ayant une coloration propre ne sont pas également bonnes, au point de vue de leur application, à la peinture industrielle ou artistique. Elles doivent pour cela présenter certaines propriétés, les unes indispensables, les autres n'influant que sur la qualité de la marchandise. En général, la substance doit avoir une grande richesse dans la teinte spéciale demandée, et, durer autant que possible (1). Il faut qu'elle couvre facilement la surface sur laquelle on l'applique, elle doit posséder pour cela la propriété de se mélanger parfaitement avec le véhicule dans lequel elle est en suspension.

Il est essentiel que la couleur soit insoluble dans l'eau et sèche naturellement lorsqu'elle est étendue sur la toile. Enfin, il faut choisir avec soin pour les différentes couleurs, des substances qui ne se décomposent pas en présence d'autres matières colorantes. Le coloriste n'arrivera à ce résultat qu'en faisant attention à la nature des ingrédients qui composent le produit et en examinant avec exactitude leur composition chimique. Cette dernière précaution est devenue surtout nécessaire en ces derniers temps où l'on a introduit des couleurs préparées artificiellement qui, bien qu'offrant une plus grande variété de teintes, n'ont pas la stabilité qui caractérise les corps naturels plus simples employés par les peintres anciens et qui ont permis à ces couleurs de résister si longtemps à l'action des agents extérieurs. Il faut aussi tenir compte du rôle important que jouent la nature et la pureté des véhicules avec lesquels sont étendues les couleurs, ainsi

(1) J.-M. Thomson, *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1889, page 398.

que des vernis que l'on emploie pour la conservation ultérieure des peintures.

Suivant l'usage auquel on les destine, les couleurs doivent être ou opaques ou transparentes. Quelques composés ont la propriété de donner des produits d'opacité variable avec leur état physique. Le plus souvent un corps cristallisé est plus transparent qu'un corps amorphe. Le chromate de plomb naturel, par exemple, qui se présente en cristaux rouge orange donne par la pulvérisation une poudre de couleur vive mais qui est toujours transparente, tandis que le chromate de plomb artificiel dont la structure est amorphe, donne une poudre opaque. Néanmoins, certains corps sont transparents alors même qu'ils n'ont pas de structure cristalline, comme par exemple le bleu de Prusse.

Le mode de broyage adopté doit être celui qui permet d'obtenir un plus grand déchirement et un aplatissement plus complet des particules. Si celles-ci ont une forme ronde, l'éclat de la couleur est profondément modifié ; elle perd de sa vivacité.

Enfin l'état de tenuité de la matière joue un très grand rôle et est susceptible d'exalter très sensiblement son éclat. Un broyage complet et soigné est indispensable lorsque l'on a en vue l'obtention d'une couleur composée par le mélange de deux substances colorées. Ainsi, lorsque l'on se propose d'obtenir du vert par le mélange d'un bleu et d'un jaune, il est nécessaire pour avoir un beau produit, de les mélanger au si intimement que possible de façon à ce que le rayon bleu émis par une molécule de bleu et le rayon jaune émis par la molécule de jaune la plus proche soient assez voisins pour que l'œil ne puisse pas les séparer. A cette condition, ils produisent l'impression du vert.

Généralement les couleurs sont d'autant plus belles qu'elles ont été obtenues avec des produits plus purs. Le lavage de ces composés est aussi une opération très importante capable de les modifier d'une façon très sensible et de faire varier dans des proportions assez larges la valeur du produit fabriqué.

EMPLOI DES SUBSTANCES COLORÉES

Les substances colorées, qu'elles soient naturelles ou artificielles, trouvent leur emploi dans un grand nombre d'applications dont l'une compte parmi les branches les plus importantes de l'industrie. Nous avons nommé la teinture.

Nous ne dirons rien de cette industrie, notre but étant l'étude des substances colorées dans leur rapport avec la peinture, qu'il s'agisse de peinture artistique, ou de peinture industrielle. A ce seul point de vue, les couleurs ont des emplois multiples et différents, on les utilise tantôt mélangées à l'huile tantôt préparées au miel, d'autres fois, on les broie à l'eau, avec le concours d'une matière collante. Que le produit final soit destiné à la peinture en bâtiments ou à celle des voitures ; qu'il soit destiné aux beaux-arts, son mode de fabrication est le même ou varie peu, et la différence n'existe guère que dans l'état de pulvérisation plus ou moins complet des substances colorées, et la nature des liquides utilisés pour leur application.

En général, les couleurs qu'on emploie pour la peinture industrielle, sont livrées en poudre ou en morceaux que le peintre broie lui-même, tandis que celles vendues pour la peinture artistique se livrent toutes broyées, et renfermées habituellement dans des tubes en étain

fermés par un bouchon à vis, dont les dimensions sont assez variables.

CHARGE DES COULEURS

Un certain nombre de substances colorées ne sont que très rarement employées à l'état pur, soit à cause de leur prix élevé, soit parce qu'il importe de les amener à la nuance commerciale ; pour obtenir ce résultat, l'industriel se sert de produits dont la valeur doit nécessairement être aussi minime que possible ; mais comme les sortes demandées doivent réunir certaines qualités, il en résulte que l'on ne peut toujours employer à cet effet les mêmes substances.

Il semblerait, à priori, que pour charger une couleur, c'est-à-dire pour l'additionner d'une substance blanche, inerte, de peu de valeur, le choix de la matière est naturellement indiqué par la valeur des matériaux, et que l'on doit donner la préférence à ceux dont le prix de revient est le plus avantageux. Il en serait en effet ainsi, si la nature de cette substance blanche, inerte, n'avait une influence considérable.

On pourrait également supposer qu'à prix égal, il est plus avantageux de choisir la substance dont la densité est la plus élevée, parce que ce corps ayant, sous un même volume, un poids plus considérable, à un même degré de dilution, correspondra un poids plus grand de produit fabriqué. Il n'en est rien. L'état physique de la charge joue un rôle extrêmement important.

Le lecteur, en effectuant l'opération suivante, se rendra beaucoup mieux compte de cette influence que par toutes les explications que nous pourrions rapporter ici.

On pèse séparément : 25 grammes de sulfate de baryte

naturel blanc en poudre (du commerce), 25 grammes de sulfate de baryte naturel demi-blanc, également en poudre, 25 grammes de sulfate de baryte précipité, 25 grammes de blanc de silice, 25 grammes de blanc de zinc, 25 grammes de céruse,[1] etc.

On place ces prises d'essai chacune dans un verre à expérience, on verse dessus 25 cent. c. d'eau distillée, on agite de façon à bien maintenir le tout en suspension, et on abandonne au repos. Le lendemain, on décante l'eau surnageante, on verse sur chacun des dépôts 10 cent. c. de bleu de Prusse en pâte liquide, on agite pour rendre parfaitement homogène et l'on jette sur des filtres formés d'une feuille double de papier Joseph, repliée en quatre. L'eau ne tarde pas à être absorbée, on exprime les filtres et leur contenu entre des doubles de papier Joseph. On en retire alors facilement les gâteaux colorés que l'on fait sécher à l'étuve et ensemble, entre 30 et 50°. Les produits secs et pulvérisés aussi également que possible, sont examinés d'abord en les plaçant à côté l'un de l'autre, sur une feuille de papier blanc que l'on replie en deux, et sur l'une des faces duquel on exerce à la main une petite pression de façon à lisser la surface des poudres. On fait un autre examen, en mélangeant des quantités égales de couleur avec les mêmes poids d'une huile végétale siccative, et en étendant ces peintures les unes à côté des autres, sur une même plaque de verre. Dans ces conditions, on constatera des différences de coloration extrêmement marquées. Il importera donc, chaque fois qu'on se proposera d'ajouter à une substance colo-

(1) Ce mode d'essai comparatif nous a été communiqué par M. W. Bishop, directeur de l'usine de Dugny. Nous sommes heureux de le remercier ici pour les renseignements généraux qu'il a bien voulu nous fournir.

rée un produit inerte, d'effectuer des essais semblables à ceux que nous venons de décrire, dans le but de déterminer exactement quelle est la matière inactive qu'il est le plus avantageux d'employer dans le cas particulier que l'on étudie.

LAQUES COLORÉES

On désigne généralement sous le nom de *laques*, les produits résultant de la fixation physique ou chimique de substances colorées sur des corps minéraux ou organiques qui ne jouent que le rôle de support ou de diluant. En fait, le plus généralement, la substance inactive employée est le précipitant ; son rôle est de séparer, sous forme de précipité insoluble, la matière colorante de sa solution aqueuse, alcaline ou acide. Pour obtenir le maximum d'utilisation du pouvoir colorant, on effectue souvent la précipitation de la substance colorée, au sein d'une liqueur tenant en suspension un corps inerte, insoluble tel, par exemple, que le sulfate de baryte naturel ou artificiel. Lorsque l'on opère de cette façon, on obtient des pigments qui, desséchés à une température convenable, donnent des laques dont la nuance est d'autant plus vive que la pulvérisation est plus complète.

On voit par là combien peuvent être nombreuses et variées les formules destinées à la préparation des laques. Pour certaines d'entre elles, on utilise les colorants retirés des substances végétales, et notamment des bois colorants. Pour d'autres, on met à profit les propriétés des nombreuses et riches couleurs d'aniline. On emploie même des mélanges de couleurs végétales et de couleurs de la houille.

FABRICATION DES LAQUES COLORÉES

Les modes de fabrication sont toujours simples mais varient dans leurs détails suivant la nature du but que l'on se propose d'atteindre.

Nous nous bornerons à signaler ici les faits généraux relatifs à la préparation des laques en ne donnant qu'un petit nombre d'exemples destinés à servir de guide au chimiste qui aura à étudier pour la première fois les modes de formation de ces produits.

Afin de simplifier l'exposé de ces principes, nous diviserons notre sujet en quatre parties s'occupant respectivement :

1° De la formation des laques par effet physique ou par teinture.

2° De la formation des laques par précipitation ou réaction chimique, ce qui peut être obtenu de trois façons différentes :

a. Formation des laques par précipitation de la substance colorée au moyen d'une matière convenable.

b. Formation des laques par précipitation de la matière colorante sur un corps inerte.

c. Formation des laques par précipitation simultanée de la matière colorante et de la substance inerte.

I. Laques par teinture. — Quelques corps jouissant d'un état moléculaire spécial, sont aptes à retenir une certaine quantité du liquide au milieu duquel on les place, et à donner par dessication un produit dont le volume final est considérablement plus petit que le volume primitif. Ces substances, quand on les traite par des solutions de couleurs de la houille, sont capables de fournir de véritables laques dues à l'emprisonne-

ment de la matière colorante dans les pores de la substance inerte. Telles sont, par exemple, la silice et l'alumine. La théorie de cette production a été établie par Engel. Nous empruntons à son mémoire (1) les conclusions suivantes :

« 1° La silice véritablement gélatineuse ne se teint pas, ne retient pas, ne fixe pas les matières colorantes dans les solutions desquelles on cherche à la teindre, tant que, par un broyage énergique, on n'a pas changé complètement sa constitution physique.

« 2° Pour arriver à colorer la silice, il faut opérer, non plus sur la silice véritablement gélatineuse, mais sur une silice à l'état pulvérulent et pateux en même temps, capable de s'agglomérer en grains composés d'un grand nombre de molécules primordiales.

« 3° Cette agglomération a lieu au moment même de la précipitation et aucun lavage, aucun broyage, quelque énergique qu'il soit, n'arrive à séparer ces molécules les unes des autres. Par précipitation du silicate de soude par un acide énergique, on n'obtiendra jamais une silice sèche en poudre impalpable.

« Grâce à cet état de cohésion qui lui permettra plus tard de retenir une certaine quantité de matière colorante dans les intervalles qui existent entre les molécules constituant les grains de silice, le précipité ainsi formé est long et difficile à laver.

« 4° Suivant que la silice précipitée a été séchée ou non, elle se comporte différemment en présence des matières colorantes. Pour le démontrer, j'ai pris une quantité de silice gélatineuse équivalente à 10 grammes de silice sèche, et l'ai abandonnée pendant vingt-quatre heu-

(1) Engel, *Société industrielle de Mulhouse*, 1880, p. 164.

res, à chaud, avec un excès de solution de violet d'aniline.

« Le précipité a été lavé par décantation à l'eau bouillante et le dixième litre d'eau employé à cet effet était encore parfaitement coloré. Le lavage fut interrompu, le produit après dessication n'abandonnait plus du tout de couleur au lavage Cela tient à ce que les grains de silice sont composés d'un grand nombre d'autres grains plus petits, accolés; ils retiennent dans les intervalles qui existent entre eux une certaine quantité de matière colorante qui, libre jusqu'à un certain point, avant la dessication de la masse, est facilement entraînée par le disolvant, tandis que la forte contraction produite par la dessication de la masse, vient encore réduire les dimensions des espaces intercalaires, qui forment alors un véritable réseau de vaisseaux capillaires capables de retenir ou d'attirer avec énergie les solutions colorées au sein desquelles elle est plongée et donnent alors à la silice l'apparence d'une masse uniformément teinte. »

« Ce qui tend à le prouver encore, dit M. Gustave Engel, c'est que l'on n'arrive pas à teindre la silice sèche à la hauteur de ton à laquelle on arrive en desséchant la silice teinte avant dessication; ce qui est plus concluant encore, c'est que la silice teinte et séchée, ne cédant plus rien à l'eau, perd de nouveau des quantités considérables de matière colorante dès qu'on lui a fait perdre par le broyage la structure physique qui la caractérisait.

« Un cristal de roche naturellement fissuré ou dans lequel on provoque la formation de fissures par un brusque refroidissement après l'avoir porté au rouge, jouit de la faculté de fixer dans sa masse les matières colorantes des solutions dans lesquelles on le plonge, et cela, grâce

aux fissures capillaires qui le traversent en tous sens. La teinture n'est réellement pas due à l'attraction des surfaces puisque ces surfaces peuvent être polies sans que la couleur du cristal se trouve atténuée.

« Enfin la silice gélatineuse à l'état de pellicule est absolument rebelle à la teinture. Pulvérisée, elle absorbe les matières colorantes. Avant de se réduire en poudre, cette silice, qui jouit d'une grande élasticité, se fendille en tous sens sous le pilon comme de la véritable gélatine. »

Les considérations précédentes, montrent irréfutablement que la fixation de la matière colorante est donc due non à l'attraction des surfaces, mais bien à l'action capillaire qui se manifeste aussi bien dans la silice précipitée qu'avec la silice d'origine infusorienne.

II. Laques par précipitation de la substance colorée au moyen des divers agents. — 1° *Laques par simple précipitation de la matière colorante.* — Ces sortes de produits sont généralement obtenus avec les substances colorées retirées du règne animal et du règne végétal, en particulier des bois colorants et de la cochenille. Leur mode de préparation est simple :

On fait une dissolution aqueuse du principe coloré et on l'additionne du précipitant également dissous.

On dissoudra, par exemple, pour faire une laque au bois de Fustet :

100 kilogrammes de bois de Fustet réduit en copeaux et, à la solution tamisée, on ajoutera 10 kilogrammes de chlorure d'étain dans 20 kilogrammes d'eau chaude.

Il arrive fréquemment, qu'en vue de produire une nuance déterminée, l'on doit faire intervenir divers sels.

C'est ainsi que l'on obtient les laques mordorées par l'emploi de :

Résidus de rouge de campêche.	200 kil.
Sulfate de fer	100 —
Nitrate de fer.	20 lit.
Sel d'étain	12 à 14 —

On fait parfois varier la nuance du précipité par addition d'une autre matière colorante qui peut être un dérivé de la houille. Ainsi le jaune qui sert, par son mélange avec le bleu de Berlin, à faire le vert pistache est obtenu en dissolvant 100 kilogrammes de quercitron dans l'eau et ajoutant, en remuant, 12 à 14 litres de dissolution de sel d'étain. La couleur est rehaussée par addition de 500 grammes de fuchsine dissoute séparément et que l'on ajoute en remuant constamment.

Les sels les plus employés pour précipiter et rendre insolubles les matières colorantes, sont les sels d'alumine, d'étain, de fer et d'antimoine. Ceux d'alumine sont de beaucoup les plus employés. On utilise fréquemment l'aluminate de soude en le mélangeant avec la solution aqueuse de matière colorante puis en le versant dans une solution de sulfate d'alumine. Par double décomposition, il se produit du sulfate de soude qui reste en solution et de l'alumine qui se précipite, entraînant avec elle la matière colorante.

L'alumine obtenue par ébulition de l'alun ou du sulfate d'alumine avec des lames de zinc est plus compacte que celle produite par les autres actions chimiques employées, aussi est-elle plus convenable pour un certain nombre d'applications.

Dans le cas où la laque à produire se fait avec une matière colorante sensible à l'action des alcalis, il y a

avantage à prendre comme base de la laque des sels insolubles que l'on produit en mélangeant des solutions peu alcalines. On pourra par exemple, utiliser le sulfate d'alumine et le borate de soude (corps peu alcalin) à la production de borate d'alumine insoluble. C'est ce que l'on fait pour plusieurs substances telles que la cochenille, le bois rouge, etc.

On peut également employer dans le même but l'aluminate de magnésie obtenu par double décomposition de 90 parties d'alun de potasse par 26 parties de sulfate de magnésie en présence de 12 parties de sel ammoniac.

Les sels d'étain ne sont guère employés qu'à l'état de chlorure. Le protochlorure et le bichlorure sont également utiles; fréquemment, sous le nom de *sel d'étain*, on met en œuvre un mélange de proto et de bichlorure d'étain. Ces réactifs produisent directement des précipités insolubles dans les solutions aqueuses de bois rouge, (brésiline, etc.).

Le stannate d'alumine trouve également son emploi dans les mêmes préparations; il est obtenu par double décomposition entre le stannate de soude et le sulfate d'alumine.

Enfin, la plupart des oxydes ou sels métalliques peuvent servir de bases à la fabrication de laques destinées à des applications multiples.

Les substances organiques employées seules ou mélangées à des corps minéraux sont également utiles. On sait en effet que, comme l'a montré M. le professeur Armand Gautier [1], les mélanges de craie et d'albumine attirent mieux ces subtances colorées que ne le ferait la craie pure.

(1) Armand Gautier, *Analyse et Sophistication des vins*, 4e Édition, 1891. J.-B. Baillière.

2° *Laques par précipitation de la matière colorante sur un corps inerte.* — On maintient le corps inerte en suspension dans une solution aqueuse de la substance colorante puis on y ajoute un sel métallique capable de précipiter la couleur. C'est ainsi qu'on fabrique un produit nommé vermillonnette.

A cet effet, on met en suspension, en l'agitant bien, du minium dans une solution aqueuse d'éosine, puis on y fait arriver tout en continuant à brasser vigoureusement, une dissolution d'acétate ou de nitrate de plomb jusqu'à parfaite précipitation de la couleur. Le précipité lavé, passé au filtre-presse, est bien séché, la laque plombique ainsi obtenue est passée au moulin et séchée.

A part les facultés spéciales qu'ont les différentes couleurs d'être insolubilisées par des sels convenables, il existe des propriétés générales que le fabricant de laques met chaque jour à profit. Tel est en particulier la précipitation des couleurs de la houille à caractère basique, par l'acide tannique (1). Pour obtenir dans ce cas une précipitation totale de la substance colorée, il est nécessaire d'avoir en présence un sel capable de saturer l'acide mis en liberté dans la réaction. On peut, de cette façon, colorer les substances inertes en employant par exemple (2) :

Fuchsine.	4	parties
Tanin	5	—
Cristaux de soude	2	—

Violet de méthyle	4	parties
Tanin	5	—
Cristaux de soude	1	—

(1) Voir Mémoire de C. O. Weber, *Moniteur scientifique de Quesneville*, janvier 1894.

(2) Voir au sujet des laques de matières colorantes acides, le mémoire de Weber, *Moniteur scientifique de Quesneville*, 1894.

Vert de méthyle	4 parties	
Tanin.	10	—
Cristaux de soude	4	—

L'acide stannique possédant la curieuse propriété de se polymériser à des degrés différents, en produisant des corps dont la fonction acide va en décroissant, M. Léo Vignon à eu l'idée d'appliquer ces oxydes à l'étude de la formation des laques colorées. L'auteur s'est adressé à l'acide stannique soluble et à l'acide métastannique, ces deux corps ont des intensités acides relatives que l'on peut représenter par le rapport (1) :

Acide stannique = 32,7.
Acide métastannique = 2,3.

il les a fait agir sur la safranine, matière colorante basique. A cet effet, deux bains furent préparés. Le pre mier, A, se composait de :

Acide stannique corrrespondant à 1 gr. de Sno^2.
50 c. c. solution sulfate de soude à 10 0/0.
50 c. c. Solution de safranine à 1 gr. par litre.

Le second B se composait de :

Acide métastannique séché à l'air correspondant à 1 gr. Sno^2.
50 c. c. solution de sulfate de soude à 10 0/0.
50 c. c. solution de safranine à 1 gr. par litre.

La safranine employée était de la phénosatranine pure dont la formule est :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} Az \rangle C^6H^3NH^2 \\ Az \diagdown C^6H^4NH^2 \end{array} \right.$$

(1) Leo Vignon, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 10 février, 28 mars 1891, 20 mai 1889.

Ces deux bains ont été portés à l'ébullition pendant un quart d'heure.

Les précipités produits ont été séparés par filtration et lavés à l'eau jusqu'à ce que les liquides de lavage soient incolores.

Les liquides filtrés et les eaux de lavage provenant de la filtration de chaque bain ont été mélangés et amenés, avec de l'eau distillée à occuper un volume de 500 cent. c. On a comparé les laques obtenues et il fut constaté :

1° Que la laque obtenue avec l'acide stannique était fortement colorée en rouge ;

2° Que la laque obtenue avec l'acide métastannique était blanche à peine teintée de rose ;

3° En dosant colorimétriquement la matière colorante existant dans les filtrata et les eaux de lavage, on a trouvé que le bain B renfermait sensiblement toute la safranine initiale tandis que le bain A n'en renfermait plus que 36 0/0.

Par conséquent, l'acide stannique avait fixé 64 0/0 de matière colorante, tandis que l'acide métastannique n'en avait fixé aucune partie et l'auteur en conclut que l'absorption d'une matière colorante basique coïncide avec l'existence dans la substance absorbante de propriétés acides intenses ; quand celles-ci s'atténuent, le pouvoir absorbant s'affaiblit et disparaît.

2° *Laques par précipitation simultanée de la matière colorante et de la substance inerte.* — On fait une dissolution aqueuse de la matière colorante et on l'additionne d'un sel qui, par double décomposition avec un autre sel, peut engendrer la substance inerte. Ce dernier sel doit être choisi de telle façon qu'il puisse non

seulement produire la double décomposition, mais aussi précipiter la couleur.

On fera par exemple une solution aqueuse de ponceau à laquelle on ajoutera du sulfate de soude. Dans le mélange, on versera peu à peu, en agitant, assez de chlorure de baryum pour précipiter la totalité du sulfate et de la couleur.

C'est ainsi que pour la production des laques rouge turc on peut prendre par exemple : (1)

Eau.	4000 gr.
Carbonate de soude crist. . . .	600 —
Coralline	50 —

On porte à l'ébullition et, après dissolution, on verse peu à peu une solution bouillante et limpide renfermant :

Eau	5000 gr.
Chlorure de calcium en poudre. .	250 —

On avive souvent le produit à l'eau de savon ou au sulforicinoléate de soude.

Comme autre exemple, signalons le *solférino* qu'on peut obtenir en dissolvant dans 330 litres d'eau, 50 kgr. de carbonate de soude puis ajoutant 8 à 10 kgr. de savon blanc de Marseille. On mélange avec 1 kgr. de fuchsine en solution aqueuse puis, on fait arriver très lentement dans le tout, une solution aqueuse de 50 kgr. d'alun.

Un produit très employé à la confection de ces sortes de laques porte dans l'industrie le nom de « corps blanc ». Le corps blanc, n'est autre chose qu'un sulfate tribasique d'alumine. Il a l'avantage d'être blanc et opaque

(1) Formules communiquées par M. Gatine, que nous sommes heureux de remercier ici.

alors que l'alumine gélatineuse est transparente et gélatineuse.

Il se sépare aisément par décantation et se laisse bien laver. On peut le produire de différentes façons :

1° On ajoute peu à peu, en remuant jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé, une solution de carbonate de soude, dans de l'alun ou du sulfate d'alumine en continuant les additions de réactif jusqu'à ce qu'il se produise un précipité permanent peu important. La liqueur séparée de ce précipité donne par ébullition un précipité de sulfate tribasique. Ce procédé est peu employé.

2° On détermine la quantité de carbonate de soude à employer en ajoutant à une quantité connue de sel d'alumine une solution de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline et l'on emploie à la précipitation du sulfate tribasique les deux tiers de la solution de carbonate de soude qu'exigeait l'essai précédent.

La précipitation du sulfate tribasique s'effectue au sein de la liqueur renfermant la matière à laquer. Les solutions peuvent rester claires jusqu'à 40° mais vers 100° le sulfate basique se dépose très rapidement.

Emploi des laques colorées

Les laques sont employées pour l'impression des tissus, la fabrication des papiers peints et même dans la peinture proprement dite.

Dans un certain nombre d'applications telles que la fabrication des papiers peints, on les emploie en pâte aqueuse renfermant parfois jusqu'à 80 0/0 d'eau. Souvent ces pâtes sont additionnées d'un épaississant nécessité par l'emploi.

Mais quand les laques sont destinées à la peinture,

comme, par exemple, les *laques carminées*, on les met en trochisques que l'on dessèche à l'étuve.

Enfin, un certain nombre de produits, tels que les laques de *bois rouge*, sont livrés à la consommation sous forme de poudre.

COULEURS BLANCHES

COULEURS BLANCHES A BASE DE PLOMB

CÉRUSE

Composition chimique

Bien que la composition des céruses varie non seulement avec le mode de fabrication qui lui a donné naissance, mais aussi avec la marche plus ou moins régulière des opérations, elles sont toujours constituées par un mélange en proportions parfois variables d'hydrate d'oxyde de plomb et de carbonate de plomb.

La céruse hollandaise est celle dont la composition est la moins régulière; Mülder qui a préparé et analysé ces produits y a trouvé de 2 à 5 équivalents de carbonate. Sa composition moyenne est :

Oxyde de plomb.	84,42
Eau	1,36
Acide carbonique	14,45

La céruse préparée par le procédé Thénard (céruse de Clichy) se compose de :

Oxyde de plomb	86,02
Eau	2,44
Acide carbonique	11,45

Les céruses de Krems renferment en moyenne :

Oxyde de plomb.	86,25
Eau.	2,21
Acide carbonique	11,37

La différence qu'on observe dans la faculté qu'ont les céruses de *couvrir* à des degrés différents, repose sur la force, la grosseur et la composition des plus infimes molécules. La céruse qui couvre peu, est à gros grains et souvent de texture cristalline, alors que celle qui couvre bien ne présente jamais ces caractères.

Les bonnes céruses sont toujours les plus denses : elles absorbent moins d'huile que les autres.

La composition moyenne d'une bonne céruse est représentée par la formule

$$2(CO^3Pb) + Pb(OH)^2$$

Plus les produits examinés s'écartent de cette formule soit par excès soit par défaut d'hydrate d'oxyde de plomb, moins ils sont bons.

Les céruses commerciales ne doivent donc différer que peu de cette composition théorique.

Fabrication de la céruse

PROCÉDÉS FONDÉS SUR L'EMPLOI DU PLOMB MÉTALLIQUE

Procédé hollandais

Le procédé hollandais consiste à mettre à profit la chaleur, l'eau et l'acide carbonique produits par la fermentation de matières organiques convenablement choisies pour faire réagir ces corps, en même temps que l'acide acétique, sur des lames de plomb. Dans ces conditions, l'acide acétique donne d'abord naissance à un

acétate basique de plomb que l'acide carbonique ne tarde pas à décomposer en formant d'une part de la céruse et d'autre part de l'acétate neutre de plomb que l'oxydation transforme en acétate basique qui est à nouveau décomposé par l'acide carbonique et ainsi de suite.

La préparation de la céruse par le procédé hollandais, nécessite la série d'opérations suivante :

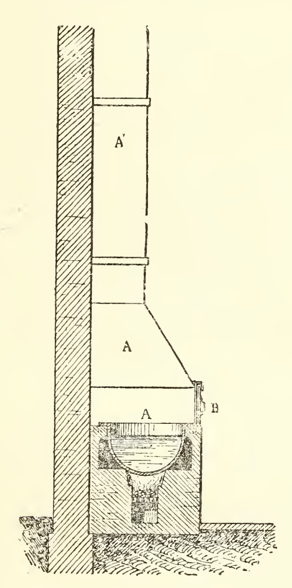


Fig. 1. — Chaudière pour fondre le plomb.

1° *Fusion et moulage du plomb.* — Comme les vapeurs de plomb sont très nuisibles à la santé des ouvriers, on a généralement adopté l'appareil suivant, qui met l'ouvrier à l'abri de leur dangereuse influence. Il se compose (fig. 1) d'une chaudière en fonte A coiffée d'une hotte en tôle A′ reliée à une bonne cheminée A″ qui en

assure le tirage. Une porte en tôle à double ventaux B s'ouvrant par des coulisses, permet de fermer la hotte, ce qui est hygiéniquement indispensable, notamment lorsque l'on procède à la fusion des lames oxydées qui sont les résidus d'une fabrication précédente.

Le métal est introduit dans la chaudière A où il est chauffé progressivement, de façon à ce que sa température ne soit que de quelques degrés supérieure à son point de fusion. On ouvre alors la porte de la hotte, et l'on coule le plomb en fusion dans des lingotières en fonte d'où on le retire, après refroidissement, sous forme

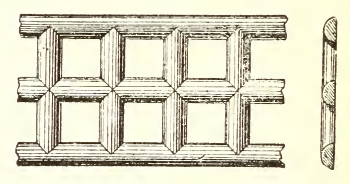


Fig. 2. — Grille en plomb.

de bandes minces de 40 centimètres de longueur sur 10 centimètres de largeur et 1 à 5 millimètres d'épaisseur. Dans le but de multiplier les surfaces de contact dans les opérations qui suivront, quelques fabricants emploient des lingotières qui leur permettent d'obtenir, non plus une lame de plomb, mais une grille à jour, telle que la montre la figure 2.

Pour hâter et simplifier l'opération du moulage, on emploie avantageusement une table tournant sur pivot. On place sur cette table les moules en fonte, que l'ouvrier fait venir devant lui, au fur et à mesure de ses besoins, en tournant la table. Un manœuvre s'empare des lingotières remplies, les renverse pour en retirer la lame

de plomb, et les replace sur la table en ayant soin de les changer quand leur température est trop élevée.

2° *Mise en pots.* — On verse dans des vases en terre, d'une capacité d'un litre environ, 250c. c. d'un vinaigre ordinaire, puis on y introduit les lames de plomb contournées en spirales. Les saillies internes *bb'* (fig. 3) maintiennent cette lame de plomb *dd'* dans la moitié surieure du pot. Les pots ainsi préparés sont placés métho-

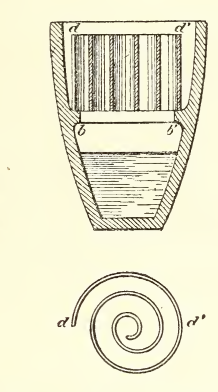


Fig. 3. — Coupe d'un pot.

diquement dans les *fosses*. Ces fosses (fig. 5) sont construites en maçonnerie ; elles peuvent être établies directement sur le sol ou creusées à 1 mètre en contre bas. Leur capacité est d'environ 100 mètres cubes et leur hauteur d'environ 6 mètres. La forme de leur sol est rectangulaire. Généralement on les adosse sur plusieurs rangs composés chacun d'un certain nombre de fosses.

Au fond de chaque fosse, on vient placer :

1° Une couche de fumier épaisse de 40 centimètres sur laquelle on établit un lit de pots d'un litre préparés comme

nous venons de le dire. Cinq à dix des pots sont remplis de vinaigre aux trois quarts de leur capacité. On en dispose un ou deux au milieu de la fosse et on répartit les autres aux quatre coins.

2° On met sur ces pots un triple ou quadruple lit de lames de plomb *e* étendues à plat (fig. 4) au-dessus desquelles on applique six traverses en bois de 8 centimè-

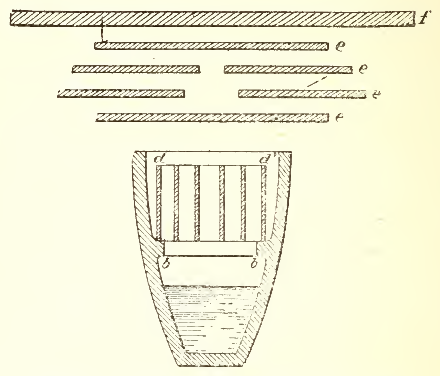


Fig. 4. — Disposition dans les fosses.

tres d'équarissage. On établit sur le tout une plate-forme en planches rapprochées les unes des autres et sur ce nouveau sol on dispose d'autres pots en opérant comme si l'on était au fond de la fosse, c'est-à-dire qu'on reproduit le dispositif exposé plus haut. On a soin de ménager, sous forme de petites cheminées, des galeries faisant communiquer entre eux les divers lits. Ces galeries sont placées alternativement d'un côté et de l'autre (fig. 5) et servent à assurer la circulation de l'air qui pénètre grâce à une embrasure de porte régnant sur toute la hauteur au-dessus du sol et fermée seulement par des

planches horizontales à travers les joints desquels l'air pénètre. Lorsque de cette façon on a atteint la partie supérieure de la fosse, on recouvre la dernière plate-forme d'une couche de vieux fumier, à laquelle on donne environ 50 centimètres d'épaisseur.

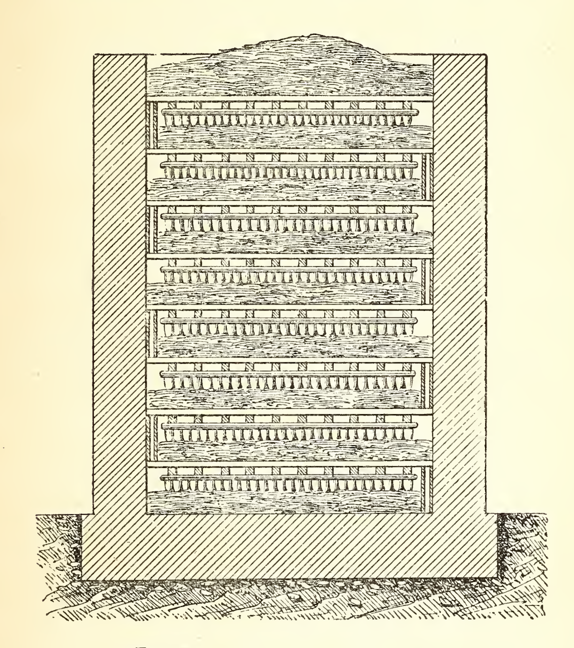


Fig. 5. — Disposition des fosses.

On peut, à la place de fumier, employer du tan épuisé provenant des tanneries.

Si au lieu des lames de plomb on a employé des grilles, il faut avoir recours à des pots de hauteur moindre que les précédents, dans lesquels on introduit de 250 à 300 c.c. de vinaigre; on les recouvre d'un lit de cinq à six gril-

les de plomb et l'on continue le remplissage de la fosse comme dans le cas précédent.

On abandonne la fosse à elle-même pendant trente à quarante-cinq jours si l'on a employé du fumier de cheval, et pendant cinquante à quatre-vingt-dix jours si l'on a eu recours au tan.

La fermentation du fumier, produit à la fois une élévation de température, un dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau ; les vapeurs d'acide acétique, au contact de l'oxygène de l'air, agissent sur les lames de plomb en donnant un acétate basique de plomb

Voici le cycle des réactions :

$$4\,Pb + 4\,O = 4\,PbO$$

$$4\,PbO + 2\,C^2H^4O^2 = Pb\,(C^2H^3O^2)^2,\ 2\,PbO + H^2O + PbO$$

En présence de l'acide carbonique, dans une atmosphère saturée d'humidité, il se forme de l'acétate neutre de plomb et de la céruse :

$$Pb\,(C^2H^3O^2)^2,\ 2PbO + H^2O + 2CO^2 + PbO = Pb\,(C^2H^3O^2)^2 + 2CO^3Pb,\ Pb\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

Malheureusement il arrive fréquemment que l'air circule mal, la répartition de la température s'effectue d'une façon défectueuse et dans ce cas les réactions ne présentent pas toute la régularité désirable.

Les tannées doivent être en général préférées au fumier, parce que celui-ci dégage de l'hydrogène sulfuré qui, produisant du sulfure noir de plomb altère la blancheur du produit final.

Il arrive fréquemment que la fabrication de la céruse, par le procédé hollandais, fournit une substance plus ou

moins colorée en rouge. Cette coloration anormale ne semble pas être le résultat de l'emploi de plomb renfermant certaines impuretés, mais plutôt la conséquence d'une marche défectueuse au cours de laquelle il se produirait un sous-oxyde de plomb qui se combinerait à l'oxyde du

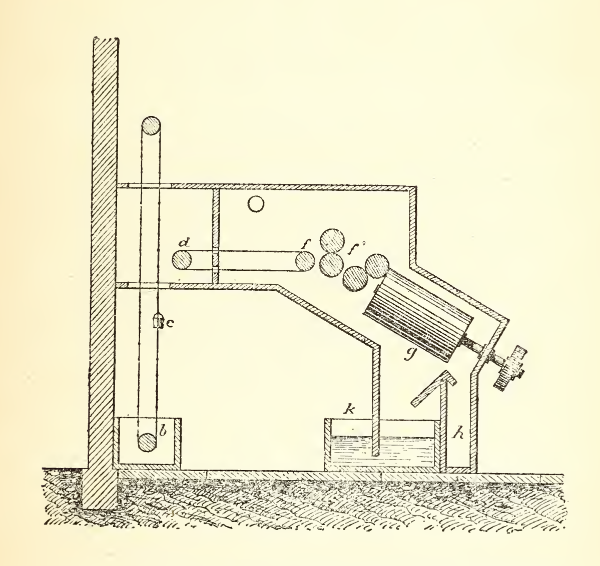


Fig. 6. — Appareil pour décaper les lames de plomb.

même métal, de la même façon que le peroxyde s'y combine pour produire le minium.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'on juge que l'opération est terminée, on enlève les lames de plomb et on les transporte dans de petits baquets. C'est là que s'effectue la séparation de la céruse et du métal non attaqué.

Enlevage de la céruse. — Autrefois on atteignait ce but

au moyen de deux opérations pratiquées dans le Nord sous les noms d'épluchage, et de décapage.

Dans la première phase du traitement, l'ouvrier détachait d'abord à la main les grosses écailles ou *croûtes* de céruse, qui y sont peu adhérentes; il déroulait et tordait en divers sens celles qui étaient dans les pots; puis il passait à la deuxième phase dont le but était de séparer les dernières portions de céruse collées aux lames métalliques.

A cet effet, il entassait un certain nombre de lames sur une dalle de pierre et il frappait cette pile, à la main, avec une batte en bois. De ces deux opérations, la dernière surtout étant éminemment insalubre à cause des poussières plombeuses que les ouvriers absorbent, on a cherché à substituer à ce travail une opération mécanique. On atteint facilement ce but au moyen de divers appareils : la figure 6 représente l'un d'eux. Les lames couvertes de céruse sont portées par un monte-sacs *b. c*, dans une chambre où un ouvrier les prend une à une et les pose doucement sur une toile sans fin mobile *d f*, qui les conduit entre deux paires de rouleaux de bronze cannelés f, f'. La céruse détachée par l'action de ces cylindres, traverse le blutoir *g* et tombe par *i* dans un réservoir *k* renfermant de l'eau, tandis que les lames de plomb continuent leur chemin et tombent dans le compartiment *h* d'où on les retire pour les faire rentrer en service, soit en les fondant à nouveau si elles sont trop minces, soit en les repassant directement à la fosse. Les écailles de céruse qui ont traversé la toile du blutoir sont portées dans une trémie T (fig. 7) reliée à une autre trémie *t* par un conduit C animé de trépidations; de là elles tombent entre deux cylindres cannelés *g*, puis sur une trémie inclinée *k* qui rejette dans un compartiment P' les particules de plomb métallique. Quant à la céruse, elle tombe à nouveau entre deux cy-

lindres cannelés g', puis sur une trémie inclinée k' et successivement entre deux autres paires de cylindres et deux trémies inclinées. De cette façon, on obtient d'une

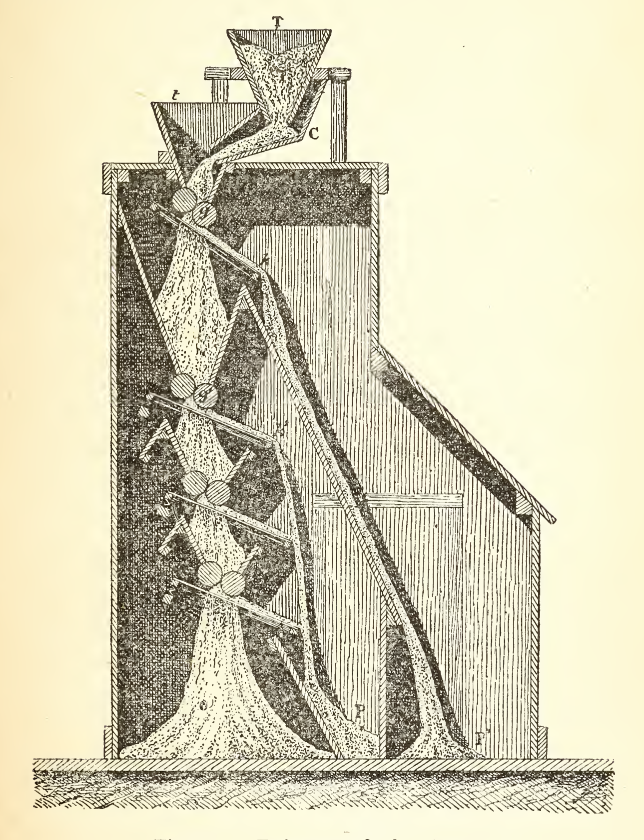


Fig. 7. — Enlevage de la céruse.

part dans un compartiment O la céruse en poudre; et d'autre part, dans les caisses P et P′ du plomb qui

passe à la refonte. Une chaîne à godets amène cette céruse successivement sous neuf meules qui la broient avec de l'eau.

Mise en pains. — La pâte obtenue est versée dans des pots en terre de forme conique que l'on expose à l'action de l'air dans un séchoir. Au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau, les pains prennent de la consistance et subissent un retrait qui les détache des parois. Il est alors facile de les séparer des pots qui les renferment. On termine leur dessication dans une étuve chauffée par un courant d'air chaud, en évitant les changements brusques de température qui lézarderaient les pains. Le nettoyage des pots se fait le plus généralement par un grattage à sec qui n'est pas sans inconvénients pour la santé de ceux qui l'exécutent.

La céruse ainsi obtenue peut être livrée au commerce après qu'on l'a enveloppée dans du papier et placée avec précaution dans des tonneaux afin de ne pas briser les pains. Souvent pour atténuer la légère teinte jaune du produit, on y incorpore une faible quantité d'indigo.

Broyage à l'huile. — Lorsque la céruse doit être livrée en poudre, elle subit une nouvelle pulvérisation et de nouveaux tamisages. On a proposé à cet effet un certain nombre de machines broyeuses ne produisant pas de poussières. Comme il arrive fréquemment que la céruse doit être livrée broyée à l'huile, on la pétrit mécaniquement avec de l'huile de lin ou avec 10 0/0 d'un mélange de 2/3 d'huile d'œillette et de 1/3 d'huile de lin. L'huile d'œillette, ayant la propriété de déterminer la séparation complète de la céruse et de l'eau contenues dans la pâte de céruse, peut, par son emploi, dispenser de faire un séchage préalable, ce qui est une grande simplification dans le travail.

PROCÉDÉS DIVERS FONDÉS SUR L'EMPLOI DU PLOMB MÉTALLIQUE

On a proposé un grand nombre de procédés pour préparer la céruse en partant du plomb métallique. Voici les plus originaux :

Versepuy fait une bouillie de plomb métallique et d'eau, puis il la soumet, dans un cylindre horizontal animé d'un mouvement de rotation autour de son axe, à l'action d'un courant d'air produit par un ventilateur. Enfin, un courant d'acide carbonique achève la transformation que favorise la mise en mouvement d'un agitateur à palettes fonctionnant à l'intérieur du cylindre.

Le procédé de Wood est analogue au procédé Versepuy.

Woolrich introduit dans un cylindre horizontal rotatif, du plomb en fine grenaille qu'il maintient toujours humide avec une solution d'acétate de plomb. Il se détache par là des parcelles qui, recueillies par lavage et soumises à l'action du gaz acide carbonique dans un récipient clos, donnent de la céruse.

Grüneberg place dans un cylindre horizontal mobile autour de son axe, une bouillie aqueuse faite de parties égales de plomb granulé et de litharge. Tandis que le cylindre est mis en rotation, on y fait affluer de l'acide carbonique et de l'acide acétique. La transformation de la litharge en céruse s'effectue rapidement de cette façon. Le produit final est très fin ; il couvre bien.

De Rostaing propose de pulvériser le plomb en le laissant couler, alors qu'il est en fusion, sur un disque horizontal animé d'un rapide mouvement de rotation.

Par le fait de la force centrifuge, le métal est divisé finement et s'oxyde aisément sous l'influence de l'air.

Braunner suspend des lames de plomb dans des chambres où il fait arriver des vapeurs de vinaigre, de l'air et de l'acide carbonique, produisant ainsi d'une façon plus scientifique les conditions de formation de la céruse hollandaise.

Major emploie un procédé analogue au précédent, mais au lieu de plomb en lames, il utilise de la grenaille qu'il place sur des tables. Les chambres sont maintenues entre 50 et 60°.

PROCÉDÉS FONDÉS SUR L'EMPLOI DE LA LITHARGE

Procédé de Kremnitz

Le procédé de Kremnitz ou de Krems, perfectionné par MM. Benson et Gossage présente un intérêt tout spécial pour l'Angleterre qui, par suite du traitement de ses plombs argentifères produit une très forte proportion de litharge ; aussi est-il appliqué sur une grande échelle dans ce pays, notamment à Birmingham.

Il est, en effet, basé sur l'action simultanée de l'acide acétique et de l'acide carbonique sur les oxydes de plomb (litharge ou massicot). L'acide acétique peut, dans ce procédé, être remplacé par l'acétate de plomb (sucre de saturne, extrait de saturne, liqueur de Goulard).

Pour le mettre en pratique, on commence par mélanger à l'oxyde de plomb qui doit être en poudre, au moins grossière, de l'acide acétique étendu, en employant une quantité d'acide telle qu'elle représente 1/300e. L'acide acétique doit, autant que possible, ne pas renfermer de matières capables de souiller la blancheur de la céruse obtenue. Si au lieu de cet acide, on emploie une solution d'acétate neutre de plomb, il faut en prendre une proportion telle qu'elle renferme la quantité

d'acide acétique que nous venons d'indiquer. Le mélange doit alors avoir l'aspect d'une pâte un peu cohérente, que l'on étale en couches minces sur des tablettes de plomb, placées les unes au-dessus des autres dans une vaste chambre disposée à cet effet.

On fait alors arriver dans cette chambre un courant de gaz acide carbonique. Il n'est pas nécessaire qu'il soit pur ; il peut indifféremment être mélangé d'autres gaz inertes, mais il est indispensable de le priver des matières bitumineuses, volatiles ou sulfurées qui peuvent l'accompagner.

Cet acide carbonique est produit ou par la combustion du bois ou plus généralement, et par raison d'économie, par combustion des houilles, cokes ou anthracites. Il est privé de ses matières bitumineuses par son passage à travers une série de tubes métalliques refroidis soit par un écoulement d'eau, soit par un courant d'air, et de là il est conduit dans des laveurs remplis de plomb en copeaux ou en grenailles. Dans le but de retenir les corps sulfurés, un ou plusieurs de ces laveurs sont remplis de plomb en grenailles dont on a préalablement oxydé la surface. En même temps que les gaz, des filets d'eau circulent dans les laveurs, maintenant les matières filtrantes à un degré d'humidité qui est nécessaire pour obtenir une bonne épuration. Ainsi purifié, l'acide carbonique arrive dans la chambre où sont placés les mélanges de litharge et d'acide acétique par lesquels il est absorbé. On favorise cette absorption en renouvelant les surfaces, que l'on remue au râteau. Lorsque la masse est devenue bien blanche, et qu'elle est à peu près complètement transformée en carbonate, on lui incorpore une nouvelle quantité de litharge et l'on continue l'agitation et l'action de l'acide carbonique, en ayant soin d'entretenir le mélange

au même degré d'humidité. On recommence ainsi par deux ou trois fois différentes les additions de la litharge, on termine la carbonatation et on dessèche la matière. Cette dessication n'est pas indispensable, mais on prétend qu'elle améliore la qualité du produit.

Procédé Thénard

Céruse de Clichy. — Ce procédé repose : 1° Sur la propriété qu'a l'acétate neutre de plomb de dissoudre, dans certaines conditions de la litharge et de former ainsi du sous-acétate de plomb; 2° sur la transformation du sous-acétate de plomb, sous l'influence de l'acide carbonique, en acétate neutre de plomb et carbonate basique de plomb ou céruse.

Préparation de l'acétate neutre de plomb. — On commence par dissoudre de la litharge dans l'acide acétique. On emploie à cet effet (fig. 8) une cuve C d'une capacité de 20.000 litres dans laquelle on facilite la dissolution de l'oxyde de plomb au moyen d'un agitateur mécanique A jusqu'à ce que la liqueur marque 18° Baumé. Le liquide est soutiré dans un autre réservoir *e* de capacité à peu près égale où il abandonne par son repos les impuretés qu'il tenait en suspension telles que chlorure d'argent, plomb métallique, fer, cuivre, etc.

Carbonatation. — Le liquide clair est soutiré dans un troisième réservoir D d'une capacité de 9.000 litres environ, muni d'un couvercle portant un grand nombre de tubes verticaux soudés (800) qui le traversent de façon à plonger de 33 centimètres dans le liquide. Au-dessus du couvercle, ils sont réunis à un gros tube horizontal commun, dans lequel arrive, aspiré par une vis d'Archimède, V, l'acide carbonique produit par la décomposition du calcaire

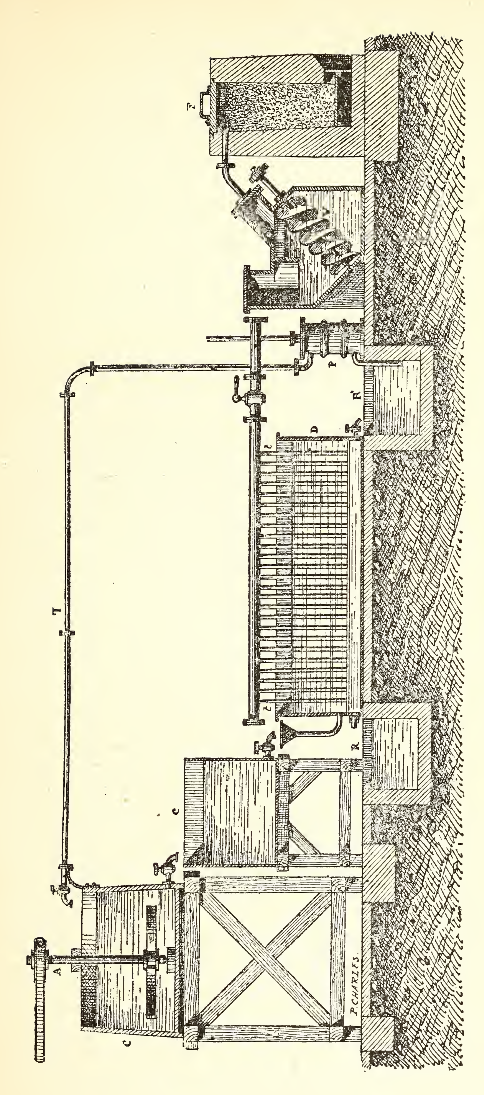


Fig. 8. — Céruse. Procédé de Thénard.

dans un petit four à chaux, F. Ce dispositif provoque un barbotage énergique d'acide carbonique, ce qui détermine immédiatement la précipitation d'une certaine quantité de céruse. On prolonge l'action du gaz carbonique jusqu'à ce que la majeure partie de l'acétate tribasique soit repassée à l'état d'acétate neutre, ce dont on s'aperçoit lorsque le degré Baumé du liquide est tombé de 18° à 5°. De là, le liquide clair (acétate neutre de plomb) passe dans les cuves R'. Une pompe P fait passer ce liquide dans les cuves à saturer, où il se trouve à nouveau en contact avec de la litharge et où il reproduit de l'acétate tribasique qui est soumis aux opérations que nous venons de décrire, subissant ainsi un mouvement circulaire continuel.

Le précipité de céruse est d'abord brassé avec une petite quantité d'eau puis écoulé dans le récipient R où il se sépare de l'eau qu'on soutire et qu'on ajoute à l'acétate basique retiré précédemment. On procède alors à un second et à un troisième lavage suivis chacun de brassage, repos et décantation. La céruse ainsi obtenue, dépourvue d'acétate de plomb, est portée dans des bassins en terre poreuse où elle abandonne en quelques jours une grande partie de l'eau incorporée. On la divise ensuite en pains humides qui sont soumis, dans une auge en bois inclinée d'avant en arrière, à l'action de pistons verticaux également en bois. La céruse qui paraissait demi sèche est plus liquide après cette opération. Il ne reste plus qu'à la dessécher par les procédés ordinaires et à lui donner, en procédant comme nous l'avons indiqué pour la céruse par le procédé hollandais, la forme commerciale sous laquelle on désire la livrer.

Procédé Benson modifié par Wollner

Dans un cylindre horizontal tournant avec lenteur autour de son axe, on introduit une bouillie faite d'eau et de litharge à laquelle on ajoute 1 0/0 d'acétate de plomb. On fait arriver pendant ce temps un courant d'acide carbonique en ayant soin de remplacer l'eau qui s'évapore. Au bout de quelques jours toute la litharge est transformée en céruse.

Procédé G. Bischof (1)

Il consiste à réduire à l'état de sous-oxyde, le mélange des oxydes de plomb que l'on rencontre dans le commerce, à l'hydrater après refroidissement, et à le laisser se réoxyder à l'air; enfin à traiter par le gaz carbonique le produit mélangé d'eau, de sucre et d'acide acétique ou d'un acétate approprié.

Réduction. — La réduction des oxydes s'effectue en les chauffant vers 250 ou 300° dans une atmosphère de gaz réducteurs, en employant à cet effet, soit des appareils rotatifs, soit des cylindres à l'intérieur de chacun desquels se meut une vis sans fin. Il se produit par là un oxyde inférieur dont la composition est voisine de celle du corps représenté par la formule Pb^2O. L'extrémité par laquelle s'échappe le sous-oxyde doit être refroidie afin d'éviter que le produit ne se suroxyde.

Formation de la céruse. — Ce sous-oxyde est éteint avec 9 0/0 de son poids d'eau et on additionne le tout d'eau, de sucre et d'acide acétique ou d'un acétate tel que le sucre de saturne. Les proportions des divers réac-

(1) Brevet exposé le 25 septembre 1890.

tifs peuvent être modifiées suivant les circonstances. Les chiffres suivants représentent une moyenne :

500 kilog. de sous-oxyde éteint.
1400 litres d'eau.
100 litres d'acide acétique à 8 0/0.
25 kilog. de sucre.

Sur ce mélange on fait agir l'acide carbonique. Si ce gaz est pur, l'opération s'effectue dans des cylindres tournants, le gaz arrivant par l'un des axes du cylindre mais si l'acide carbonique employé est dilué, il est préférable de le faire barboter en employant une série de vases munis d'agitateurs dans lesquels on place la masse à carbonater. Un système de tuyauterie établit une communication qui permet à l'acide carbonique de passer d'un vase dans l'autre. Les liqueurs mères servent à carbonater de nouvelles quantités de plomb.

PROCÉDÉS FONDÉS SUR L'EMPLOI DE SELS DE PLOMB AUTRES QUE L'ACÉTATE

Procédé Crompton

Ce qui caractérise ce procédé c'est la production de céruse en substituant à l'acétate basique de plomb une solution d'azotate basique du même métal. Cet azotate s'obtient d'ailleurs facilement par l'action de l'acide azotique sur un excès de litharge. En faisant agir sur cette solution préalablement chauffée à 60° le gaz acide carbonique, il se forme un précipité de céruse qui entraîne toujours avec lui une petite quantité d'azotate basique de plomb, ce qui nécessite un lavage du précipité au moyen d'une lessive étendue de carbonate de soude. Il s'en suit inévitablement une légère perte d'acide azotique

qui se retrouve dans les eaux de lavage sous forme d'azotate de soude qu'il n'y a pas intérêt à séparer à cause des frais de manipulations que cette opération exigerait.

Procédés Dale et Milner

Deux moyens peuvent être mis en œuvre :

A. On broie sous des meules de la litharge ou des hydrates ou des sels basiques de plomb avec un équivalent de bicarbonate de soude et une petite quantité d'eau. Lorsque tout le plomb est transformé en carbonate, la masse est lavée à l'eau puis abandonnée au repos. On en sépare la partie liquide qu'on transforme à nouveau en bicarbonate ou qu'on évapore dans le but d'en retirer de la soude brute ou des cristaux de soude.

B. On peut remplacer dans l'opération précédente le bicarbonate de soude par la soude caustique ou le carbonate neutre de soude, mais alors il faut faire intervenir, pendant le broyage, l'action du gaz acide carbonique.

Procédé Spence

On attaque au moyen de lessives alcalines de potasse ou de soude *caustiques*, soit des résidus de plomb, soit des minerais, soit des oxydes ou des carbonates de plomb dont l'état de pureté importe peu. Suivant le cas, on agit par macération simple ou par ébullition. La solution alcaline renfermant tout le plomb se clarifie aisément. En faisant agir sur elle un courant d'acide carbonique, tout le plomb qu'elle renfermait se sépare. La solution surnageante, est composée de carbonate de soude. On la caustifie par l'action de la chaux vive; elle est alors susceptible de rentrer en traitement.

Procédé Pattinson

Il consiste à attaquer les galènes par l'acide chlorhydrique en vue de produire du chlorure de plomb. Le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage pendant cette opération est brûlé et sert à la préparation de l'acide sulfurique. Le chlorure de plomb obtenu est mélangé avec une quantité équivalente de carbonate de chaux, et assez d'eau pour former une pâte légère. On broie, puis on laisse reposer. On siphonne la couche liquide qui est une solution de chlorure de calcium et on la remplace par une quantité équivalente d'eau, puis on recommence le broyage. On fait de cette façon un certain nombre de broyages jusqu'à ce que la réaction soit terminée. Comme le carbonate produit renferme toujours un peu de chlorure de plomb, on l'élimine en le triturant avec de l'eau renfermant une petite quantité de carbonate de soude qui transforme le chlorure de plomb en carbonate. Il se forme en même temps du chlorure de sodium qui passe en solution et qu'on enlève en soutirant le liquide. La céruse ainsi produite est, dans l'opinion de M. F. Heeren, aussi couvrante que la céruse de Krems. Le grand inconvénient de cette méthode consiste dans l'obligation d'employer d'énormes quantités d'eau à cause de la faible solubilité du chlorure de plomb dans ce véhicule.

Procédé Bronner

Dans un brevet du 27 janvier 1890 (1) le professeur Bronner à Stuttgard expose un nouveau procédé de fabrication de la céruse basé sur la formation de sulfate

(1) D'après le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1890, p. 541.

basique de plomb et sa transformation en céruse par l'action des carbonates alcalins. Cette méthode repose sur la propriété, découverte par l'auteur, qu'a le sulfate de plomb normal de se transformer, lorsqu'on le chauffe avec une certaine quantité de soude caustique, en un sulfate basique de plomb; la proportion de soude doit être telle qu'il ne se forme pas d'hydroxyle, mais seulement un sulfate basique. On transforme ensuite ce sulfate basique en carbonate basique par double décomposition entre le sulfate basique et un carbonate alcalin, fait également observé par l'auteur. Si l'on calcule les quantités de réactif, de manière à former dans le premier temps un sulfate basique comme :

$$3PbSO^4, Pb(OH)^2 \text{ ou } 2PbSO^4.Pb(OH)^2$$

et que l'on traite ensuite ce sulfate par une quantité équivalente d'une solution chaude de carbonate de soude, on obtient directement un blanc de plomb qui est, suivant l'auteur, de très bonne qualité. Il reste du sulfate de soude ou sel de Glauber comme résidu.

On emploie le sulfate de plomb, récemment précipité, en pâte, et pour trois molécules de ce sel, on ajoute deux molécules d'hydrate de sodium à peu près en solution normale (1 équivalent NaOH pour un litre d'eau). La réaction :

$$3PbSO^4 + 2NaOH = 2PbSO^4, Pb(OH)^2 + Na^2SO^4$$

se produit facilement et rapidement vers 70° centigrades.

Il en est de même si l'on emploie les réactifs dans la proportion indiquée par la réaction :

$$4PbSO^4 + 2NaOH = 3PbSO^4.Pb(OH)^2 + SO^4Na^2$$

Le produit se présente sous la forme d'une masse grumeleuse qui a tendance à s'agglomérer en gros fragments ce qu'il faut éviter en agitant continuellement. On reconnaît la fin de l'opération à la disparition complète de la réaction alcaline ; ce sulfate basique, chauffé avec la quantité calculée d'une solution de carbonate de soude, est aisément transformé en blanc de plomb offrant toutes les qualités de celui qui est préparé par d'autres méthodes.

Procédé Nicolaus

Le docteur Johann Nicolaus (brevet du 16 février 1891) forme d'abord un carbonate neutre de plomb par double décomposition entre un sel de plomb et un carbonate alcalin. Le précipité de carbonate neutre est lavé, puis traité à l'ébullition par une solution de soude caustique, employée en quantité telle qu'elle transforme le carbonate neutre de plomb CO^3Pb, en carbonate basique :

$$(CO^3Pb)^2 . Pb(OH)^2$$

Procédé Julius Löwe (1)

On prépare d'abord du carbonate de plomb par l'action, à froid ou à douce température, d'un mélange de 4/5 de carbonate de soude pour 1/5 de bicarbonate de soude sur une solution aqueuse d'azotate ou d'acétate de plomb. Le précipité qui se forme renferme :

Oxyde de plomb.	83,5
Acide carbonique	16,5

On sépare ce précipité du liquide surnageant qui, sui-

(1) *Dinglers polytechnisches journal*, t. 270, p. 331.

vant la nature de l'acide du sel de plomb employé, est une solution d'acétate ou d'azotate de soude, et on l'agite avec un léger excès d'une solution d'un sel basique de plomb, par exemple du sous-acétate. Cette opération provoque la formation de céruse qui se dépose et d'acétate de plomb restant en solution et qu'on peut transformer en sous-acétate par addition de litharge. La céruse ainsi obtenue a une composition constante. Elle renferme :

Oxyde de plomb	86,2
Acide carbonique	11,3
Eau	2,5

Si, comme l'affirme l'auteur, la céruse ainsi produite couvre parfaitement, ce procédé présenterait l'avantage de n'exiger qu'un matériel très simple. L'opération elle-même serait très rapide.

CÉRUSE PAR L'ÉLECTRICITÉ

On a proposé diverses formules pour produire électrolytiquement des sels basiques de plomb qu'on décomposait ensuite par l'acide carbonique.

L'opération consiste à faire passer un courant électrique dans un bain d'acide nitrique ou de nitrates divers dans lequel plongent des lames de plomb servant d'anodes.

Propriétés générales des céruses

La céruse est un corps fort blanc, très opaque, couvrant bien. Elle a la propriété de se combiner à l'huile avec tant d'énergie, qu'elle peut, dans certains cas, la carboniser par suite de l'élévation de température qui résulte de leur union. De plus, elle détruit, par son contact, la ma-

tière colorante de l'huile de lin. C'est une couleur très vénéneuse qui noircit sous l'influence des émanations sulfureuses par suite de la formation de sulfure de plomb.

Lorsqu'on broie la céruse avec de l'huile de lin au manganèse, l'hydroxyle agit sur le corps gras, le saponifie et donne un sel de plomb soluble dans l'éther.

Le lait est, suivant M. Péligot, très efficace contre les empoisonnements auxquels sont soumis les ouvriers qui manipulent ce produit. Les limonades sulfuriques agissent bien aussi dans ce cas, quoiqu'elles puissent provoquer des gastrites ou des gastro-entérites.

Propriétés de la céruse de Krems. — La céruse de Krems jouit depuis longtemps d'une excellente réputation, mais on lui préfère généralement la céruse hollandaise qui couvre mieux.

C'est une couleur qui possède de la blancheur et de l'éclat.

Propriétés de la céruse de Clichy. — La céruse de Clichy est généralement plus blanche que la céruse hollandaise, mais elle est loin de couvrir aussi bien. Le docteur Ure, en examinant au microscope la céruse hollandaise et le blanc de Clichy, a reconnu que tandis que la première était opaque, composée de particules amorphes, le second était semi-cristallisé et, jusqu'à un certain point, translucide. La différence semble venir de ce que, dans un cas, la céruse se forme et se dépose au sein d'une solution, tandis que dans l'autre les particules n'ayant jamais cessé d'être solides n'ont pas joui de la faculté de pouvoir se grouper symétriquement.

Emplois

La céruse étant le type des bonnes couleurs, non seulement parce qu'elle couvre bien, mais aussi parce qu'elle

possède la précieuse propriété de s'unir à presque toutes les couleurs sans en altérer la teinte tout en augmentant leur siccativité, peut être considérée, jusqu'à présent, comme la base indispensable en peinture à l'huile.

SUCCÉDANÉS DE LA CÉRUSE

BLANC D'ARGENT

Synonyme : Blanc léger.

Composition

Le blanc d'argent est du carbonate de plomb presque pur.

Préparation

On l'obtient par double décomposition entre l'acétate de plomb (sel de saturne) et le carbonate de soude (cristaux de soude). A cet effet, on dissout à chaud 1 kgr. de sel de saturne dans 12 litres d'eau, on porte à l'ébullition, et on verse peu à peu cette solution dans un liquide bouillant, préparé en ajoutant 740 gr. de cristaux de soude à 2 litres d'eau, et chauffant jusqu'à dissolution complète. Après chaque addition l'on doit agiter longuement. Cette préparation donne lieu à la formation d'une certaine quantité de carbonate basique de plomb, puisque, quand on l'effectue, on observe une effervescence causée par le dégagement d'une partie du gaz acide carbonique. Quand les deux solutions sont complètement mélangées, on laisse refroidir, ce qui permet au blanc de se rassembler au fond du vase. On siphonne le liquide surnageant, on lave plusieurs fois le précipité en opé-

rant par décantation, on met en trochisques et on sèche à une douce chaleur.

Usages.

Ce produit est surtout employé pour la peinture en décors ou la peinture d'art.

SULFATE DE PLOMB

Synonyme : CÉRUSE DE MULHOUSE

Il résulte de la combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de plomb; il est représenté par la formule $SO^4 Pb$.

Préparation.

Cette substance est rarement fabriquée de toutes pièces. Elle constitue un sous-produit qu'on trouve dans toutes les teintureries qui préparent de l'acétate d'alumine au moyen de sulfate d'alumine ou d'alun et d'acétate de plomb. On la purifie en la lavant à grande eau, on la fait passer au tamis et on la laisse égoutter sur des toiles pour lui donner la forme de pain en cône tronqué, sous laquelle on la vend.

Propriétés.

Ce sel a physiquement une grande ressemblance avec la céruse ; il est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans les acides. Il se distingue aisément de la céruse, car il ne possède pas comme elle, la propriété, si recherchée en peinture, de couvrir ; par contre, il noircit moins facilement sous l'influence des émanations sulfureuses.

Usages.

Le blanc de Mulhouse ne peut être employé seul dans la peinture à l'huile, mais il sert dans la préparation d'un certain nombre de mélanges. Nous l'avons trouvé, soit seul, soit mélangé au sulfate de baryte, dans certains verts à bâtiments. On l'utilise assez fréquemment pour éclaircir les teintes.

Le sulfate de plomb entre dans la composition du mastic Serbat.

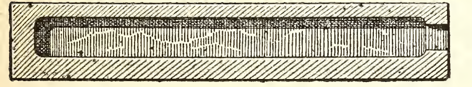
BLANC DE ZINC

Composition.

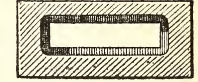
Le blanc de zinc est de l'oxyde de zinc anhydre, sa formule est ZnO.

Préparation par le zinc métallique, méthode silésienne.

On introduit du zinc métallique en saumons dans des vases à distillation, ou *cornues*, ayant la forme de cylindres déprimés, en terre à creusets de verrerie. Les coupes (fig. 9), montrent leur forme.



Suivant la longueur.



Suivant la largeur.

Fig. 9. — Cornues.

Ces cornues, ont comme dimensions internes, 106 centimètres de long, 32 de large et 10 de haut. Les dimensions

externes sont 1 m.10 et 0 m.40, le sol a 3 centimètres et le fond supérieur 2 centimètres d'épaisseur. On les place par doubles rangées de dix cornues chacune, dans un même four, en les disposant à peu près comme les cornues à gaz. On les chauffe au rouge blanc, de façon à vaporiser le zinc qu'un jet d'air porté à 300° enflamme à leur extrémité en produisant l'oxyde de zinc. Chaque cornue est supportée en avant et en arrière de façon à laisser tout son fond en contact avec la flamme. En avant des cornues sont disposés des coffres en tôle ou *guérites*, munies d'une porte en fonte à gonds, destinée au passage de la cornue quand elle doit être remplacée. Deux petites portes y sont pratiquées de façon à correspondre à l'ouverture des cornues ; elles servent à charger celles-ci d'heure en heure, par l'introduction de saumons plats de zinc. Au milieu de ces petites portes se trouve une autre ouverture qui permet de suivre l'opération et au besoin de passer un ringard pour dégager les parties encrassées.

La figure 10 est une coupe longitudinale représentant la disposition générale du four. La flamme après avoir circulé autour des cornues, passe dans la cheminée B. Le mélange gazeux, renfermant l'oxyde de zinc, circule dans des conduits coniques, en terre, surmontant les cornues et réunissant toutes celles-ci à un conduit commun *d d* en tôle, par l'intermédiaire de tubes également en tôle *d'*. Ce conduit commun porte à sa partie inférieure des trémies par lesquelles tomberont, dans des récipients spéciaux, les parties lourdes d'oxyde. Des conduits latéraux *d''* également munis de trémies et de récipients inférieurs, établissent une communication entre le tuyau commun *dd* et un système de tubes réfrigérants, disposés autour des chambres et accolés à l'un de leurs murs latéraux (fig. 11). Tous les tubes et trémies sont assemblés

à angle aigu, de façon à offrir une pente assez rapide pour que l'oxyde qui s'y dépose ne puisse s'y accumuler

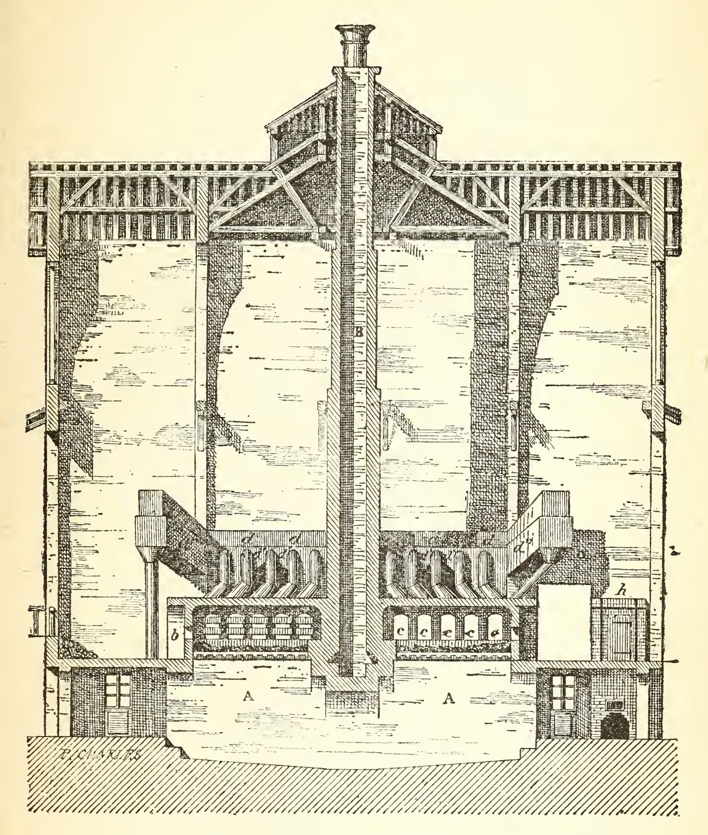


Fig. 10. — Four pour la fabrication du blanc de zinc.

et les obstruer. Après son passage dans les tubes, l'air chargé d'oxyde arrive d'abord dans des chambres en tôle, puis il va dans d'autres chambres tapissées de toile

plucheuse de coton ; une cloison de même matière (fig. 12) divise chacune de ces chambres en deux compartiments ;

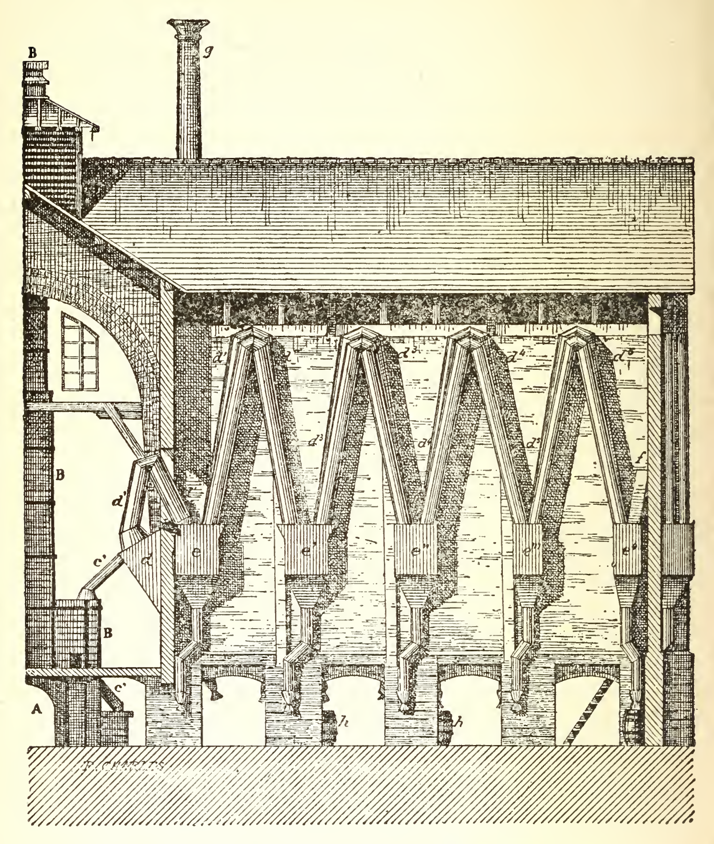


Fig. 11. — Blanc de zinc, appareils refrigérants.

de là, il passe au travers d'une toile métallique ayant une surface de 90 mètres carrés, enfin, il se rend dans la cheminée *g*. Le développement total des chambres de con-

densation est considérable; il atteint 600 mètres dans certaines usines. Les orifices de passage des gaz sont dis-

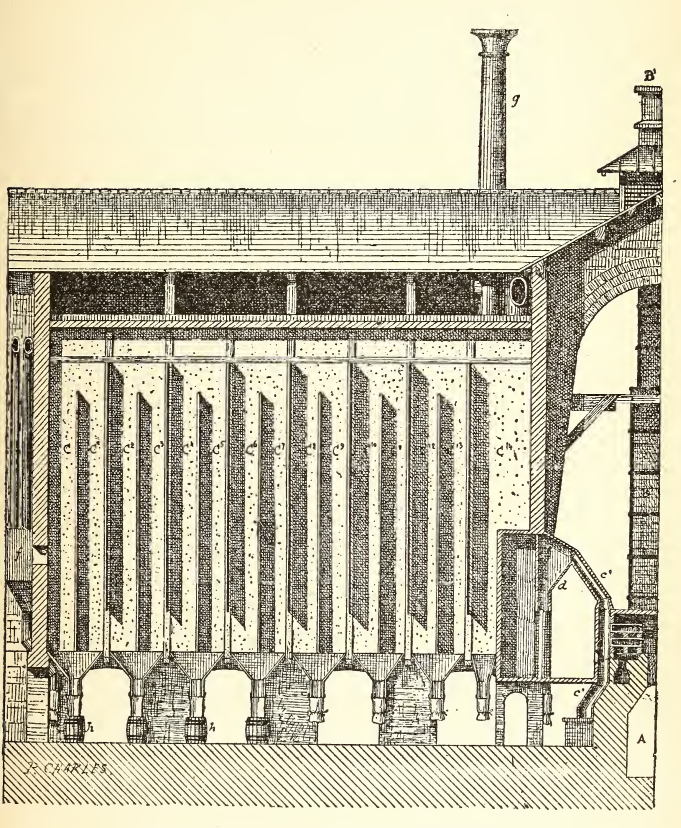


Fig. 12. — Chambre tapissée, en tôle.

posés de telle façon que ceux-ci aient une marche alternativement montante et descendante.

Les produits recueillis dans les guérites et dans les pre-

mières chambres, sont mêlés de zinc métallique très divisé. Par broyage à l'eau et lévigation, on en retire d'une part du blanc de zinc ordinaire et d'autre part de la poudre de zinc ou *gris de zinc.*

Les crasses sont refondues ou servent à d'autres fabrications, telles que celles des sels de zinc.

Dans les chambres principales s'est déposé l'oxyde de zinc ordinaire ; il est très pur et en poudre fine. On l'emploie directement pour être incorporé à l'huile et aux mucilages. Le blanc de neige se trouve dans les dernières chambres. Sa densité est moindre que celle du blanc ordinaire, son éclat plus vif, mais il couvre moins. On l'utilise surtout pour les peintures fines. On peut le rendre plus compact, soit en le mélangeant à l'eau pour en faire une pâte que l'on comprime, soit en le tassant dans des creusets que l'on porte au rouge vif.

Quelques industriels volatilisent le zinc dans des creusets réunis par six dans un même fourneau. Les produits gazeux se rendent dans une chambre commune où ils sont brûlés par de l'air chaud.

PRÉPARATION DU BLANC DE ZINC PAR LES MINERAIS DE ZINC

On commence à griller les minerais (Blende ou Calamine), puis on les chauffe à haute température avec du charbon, en employant des appareils analogues à ceux que nous avons précédemment décrits. Dans ces conditions, il se produit du zinc métallique, et l'on rentre dans la méthode décrite plus haut.

Propriétés.

L'oxyde de zinc ne noircit pas, par les émanations sul-

fureuses, le sulfure de zinc qui pourrait se former étant blanc. Sans être absolument inoffensif, il est énormément moins toxique que la céruse, mais il couvre beaucoup moins qu'elle. Les peintures au blanc de zinc sèchent moins rapidement que les peintures à la céruse, et leur emploi nécessite la présence de compositions spéciales, consistant en huiles cuites non au plomb, mais au bioxyde de manganèse et que l'on prépare par le procédé suivant dû à M. Leclaire :

On introduit dans une sorte de panier en fil métallique du peroxyde de manganèse naturel, en gros grains, et on suspend le tout au milieu de la masse d'huile que l'on chauffe modérément, en ayant soin d'ajouter de temps à autre du bioxyde neuf.

D'autre part il faut employer des siccatifs, les uns solides, les autres liquides. Ces siccatifs sont, comme nous le verrons plus loin, des sels de manganèse ou de zinc (borates, résinates, etc.). Voici le siccatif indiqué par la « vieille montagne » :

Sulfate de manganèse sec. . .	6,66
Acétate de manganèse sec . .	6,66
Sulfate de zinc sec	6,68
Blanc de zinc sec.	980

On en ajoute 2 à 3 pour 100 de couleur. Exemple de peinture au blanc de zinc :

Blanc de zinc.	100 kil.
Huile de lin ordinaire . .	76
Essence de térébenthine .	8
Siccatif précédent	5

Emplois.

Le blanc de zinc doit surtout être réservé pour les

peintures intérieures des bâtiments. Il résiste mal aux agents extérieurs et est bien plus rapidement détruit par leur influence que les blancs de céruse. Il est très employé par les artistes qui, chaque fois qu'ils voudront *étendre* du vermillon, devront employer le blanc de zinc, la céruse le noircissant par contact prolongé.

Il ne protège pas aussi bien que la céruse les métaux et le bois contre l'humidité; de plus, il exige une plus grande quantité d'huile que le blanc de plomb. Une quantité donnée de blanc de zinc couvre une étendue plus grande que ne le ferait une égale portion de céruse.

BLANC ANGLAIS

Syn. : *Couleur sanitaire de Thomas Griffith et Cie*

Composition

Le blanc anglais est un mélange de sulfate de baryte et de sulfure de zinc, résultant de la précipitation simultanée de ces deux corps.

Préparation

On dissout le zinc dans de grands réservoirs en plomb, en l'attaquant au moyen d'un mélange d'acides sulfurique et nitrique; on en sépare les métaux étrangers, et on y ajoute une solution aqueuse de sulfure de baryum. Le précipité que provoque ce mélange est comprimé à deux atmosphères puis chauffé au rouge blanc dans des fours clos et, tandis qu'il est encore très chaud, on le projette dans l'eau froide. Il ne reste plus qu'à pulvériser finement, à laver plusieurs fois à grande eau, après quoi on comprime dans des presses et l'on dessèche les gâteaux.

Propriétés

Cette couleur a un brillant et un corps qui la rendent comparable à la céruse ; de plus, elle est inoffensive. Il est regrettable qu'on ne puisse l'associer à l'huile de lin rendue siccative par les procédés ordinaires, c'est-à-dire par l'emploi des oxydes de plomb, car un semblable mélange ne tarde pas à noircir sous l'influence du temps et de la lumière, par suite de la formation de sulfure de plomb.

COULEURS BLANCHES PEU EMPLOYÉES DANS LA PEINTURE EN BATIMENTS

BLANC D'ANTIMOINE

Préparation de l'oxyde d'antimoine

On pourrait appliquer à la formation de ce produit un grand nombre de combinaisons, mais celle qui paraît donner les meilleurs résultats, tant au point de vue de la qualité du produit final, que par des considérations économiques, est le suivant. Il est dû à MM. Bobierre, Ruolz et Rousseau.

On chauffe le sulfure natif d'antimoine dans des fours de formes variables, en le soumettant à l'action simultanée d'un courant d'air et de vapeur d'eau, dont on règle les quantités d'après les proportions de soufre contenu dans le minerai. Il se dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se forme de l'oxyde d'antimoine.

MM. Vallé et Barreswill ont proposé l'emploi de la *poudre d'Algaroth*, qu'ils obtiennent en attaquant le sul-

fure d'antimoine par l'acide chlorhydrique. Le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage est brûlé afin de le transformer en gaz sulfureux qu'on fait passer dans les chambres de plomb pour servir à la fabrication de l'acide sulfurique. Quant au chlorure d'antimoine qui a pris naissance, on le traite par l'eau qui en sépare un précipité d'oxychlorure. L'eau mère rentre en traitement; on s'en sert pour condenser l'acide chlorhydrique gazeux. De cette façon, on utilise l'antimoine qu'elle tenait encore en solution.

L'oxychlorure est lavé plusieurs fois à l'eau, par décantation et employé tel quel ou transformé en oxyde.

Propriétés

Cette couleur est moins inoffensive que la céruse. Elle couvre bien, sans offrir toutefois autant d'opacité qu'elle. Son emploi est nul dans le bâtiment, probablement à cause de son prix de revient.

ANTIMONITE, ANTIMONIATE ET TUNGSTATE DE PLOMB

Nous ne faisons que mentionner ces produits dont l'emploi a été préconisé, mais sans succès. Ces sels ont en effet les mêmes défauts que la céruse: il sont toxiques et noircissent sous l'influence des émanations sulfureuses, de plus, leur prix de revient est beaucoup plus élevé que celui du produit auquel on prétendait faire concurrence.

COULEURS BLANCHES DU GROUPE DU BARYUM

SULFATE DE BARYTE NATUREL OU BARYTE

Le blanc de baryte employé dans l'industrie des couleurs est ou naturel ou artificiel; suivant sa nature, il est destiné à entrer dans la fabrication de produits déterminés. La différence de structure des molécules donne à ces deux corps qui, chimiquement parlant, sont identiques des propriétés très différentes. Ainsi si on cherche à colorer d'une part, du sulfate de baryte naturel et, d'autre part, du sulfate de baryte artificiel, en employant pour cela des quantités égales de sulfate de baryte et de couleur, le produit obtenu avec le blanc naturel sera plus intensivement coloré que celui que l'on aura formé avec le blanc artificiel. Cette différence de structure est si nette qu'elle permet, par un simple examen microscopique, de déterminer si l'on a affaire à un produit naturel ou à un produit artificiel.

Préparation

Le blanc de baryte naturel se trouve en abondance dans les filons où l'on rencontre le quartz, le spath fluor, la galène et dans beaucoup d'autres terrains. Pour rendre cette matière utilisable en peinture, on commence à la casser de façon à effectuer à la main le triage des parties ferrugineuses qui, par leur couleur jaune, altéreraient la beauté

du produit définitif; puis, on chauffe dans un four à réverbère, opération qui a pour but de rendre la pulvérisation plus facile. Ces morceaux blancs sont réduits en poudre fine au moyen de meules disposées comme celles qui sont employées pour les farines.

La poudre obtenue est jetée dans l'eau. On l'agite avec ce véhicule, on laisse reposer une à deux minutes pour permettre aux parties les plus lourdes de se rassembler au fond du récipient, puis on siphonne le liquide laiteux surnageant et on l'abandonne au repos. Lorsque la couche aqueuse est limpide, on la siphonne à nouveau. Au fond de ce second réservoir, il reste une pâte blanche composée d'eau et de sulfate de baryte, que l'on fait sécher à l'air où à l'étuve. Elle se présente alors sous l'aspect d'une poudre blanche éclatante dont on fait aujourd'hui grand usage.

Propriétés

Ce corps absolument inoffensif et très résistant aux agents physiques et chimiques, ne peut être employé, à l'état de pureté, ni pour la peinture à l'huile ni pour la peinture à la colle, car il est presque totalement dépourvu de la propriété de couvrir.

Emplois

Le sulfate de baryte naturel est employé à la fabrication des laques. Il sert aussi soit pour diminuer la hauteur de ton de certaines substances colorées, soit pour obtenir des mélanges spéciaux ayant des dénominations commerciales diverses (tels, par exemple, le blanc de Hambourg, le blanc de plomb surfin, etc.).

SULFATE DE BARYTE ARTIFICIEL OU BLANC FIXE

Préparation

Autrefois on fabriquait spécialement les sels de baryte. M. Kuhlmann utilisait dans ce but ses résidus de chlorure de manganèse provenant de la fabrication du chlore ; il les chauffait avec un mélange de sulfate de baryte naturel, et de charbon, de façon à obtenir le chlorure de baryum.

$$SO^4Ba + MnCl^2 + C = BaCl^2 + MnS + 4CO ;$$

Le chlorure de baryum ainsi produit, traité par l'acide sulfurique très dilué des chambres de plomb donnait économiquement le sulfate de baryte. En 1892 le Dr Rickmann faisait breveter un mode de fabrication du blanc fixe[1] basé sur l'action des solutions sulfureuses, sulfitique, hyposulfitiques, sur le chlorure de baryum en présence d'agents oxydants, tel que le chlore. Aujourd'hui, les sels de baryte peuvent souvent s'acheter économiquement car ils constituent, dans certaines industries un résidu de fabrication (comme par exemple, dans les fabriques d'eau oxygénée, etc.,) ayant peu de valeur, et qu'on transforme en sulfate de baryte par addition de quantités équivalentes d'acide sulfurique ou de sulfates solubles.

Propriétés.

Grâce à sa structure amorphe, le *blanc de baryte pré-*

(1) *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1882, p. 67.

cipité couvre beaucoup mieux que le sulfate de baryte naturel. Comme lui, il est inaltérable et inoffensif.

Emplois

Le sulfate de baryte précipité est employé pour la fabrication des laques à papier peint. Il ne couvre pas tout à fait assez pour être employé seul à l'huile.

TUNGSTATE DE BARYTE

Le tungstate de soude étant un résidu de l'industrie des toiles peintes, en Angleterre, on a proposé [1] de l'employer à la formation, par double décomposition avec un sel de baryte, de tungstate de baryte qui est, paraît-il un magnifique blanc couvrant bien.

COULEURS BLANCHES RENFERMANT DU CALCIUM

CHAUX

Composition

Dans son plus grand état de pureté, la chaux ou oxyde de calcium répond à la formule CaO, mais la chaux d'industrie, telle qu'elle sort du four, est toujours souillée d'impuretés telles que la silice, l'alumine, l'oxyde de fer, la potasse, la magnésie, etc.

(1) *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1883, p. 471, d'après *Chemische Industrie.*

Préparation

On la retire du calcaire que l'on soumet à l'action de la chaleur dans des fours de formes variables. Pendant l'opération ; le calcaire se décompose et dégage du gaz acide carbonique. Le produit restant est de la chaux.

Propriétés

La chaux ou oxyde de calcium CaO attire promptement l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Au fur et à mesure que cette absorption se produit, la chaux perd de sa cohésion, elle se réduit en poudre : on dit qu'elle se *délite*.

Lorsqu'on l'arrose d'une petite quantité d'eau, il y a une action intense qui développe une grande quantité de chaleur accompagnée d'une production de vapeur d'eau. On dit alors que la chaux a *foisonné*. Lorsque de cette façon elle a absorbé le quart de son poids d'eau, elle est convertie en hydrate de chaux ou chaux éteinte. Elle est à ce moment à l'état pulvérulent.

La chaux attaquant fortement les pinceaux, on ne peut l'appliquer qu'avec des balais ou des brosses en matière végétale.

Emplois

L'hydrate de chaux délayé dans l'eau donne un lait de chaux que les peintres colorent avec de l'ocre, de l'outremer ou du noir de fumée, suivant la nuance voulue, avant de l'appliquer pour le badigeonnage.

Lorsqu'on l'emploie en détrempe, on a coutume de l'additionner d'alun. Cette pratique donne de la solidité

à la couleur par suite de la formation d'alumine et de sulfate de chaux insolubles.

Lorsque l'on veut rendre durables les badigeons extérieurs, on les fait au silicate de potasse.

CRAIES

Synonymes : Blanc de Meudon, de Bougival, d'Espagne, de Dieppedale, de Troyes, de Champagne. — Petit blanc.

Composition

La craie ou carbonate de chaux résulte de la combinaison de la chaux avec l'acide carbonique. Lorsqu'elle est pure, sa composition correspond à la formule CO^3Ca.

Fabrication

On ne fabrique jamais le carbonate de chaux parce que la nature nous l'offre en grande quantité. On se borne à lui faire subir des manipulations destinées à en séparer les matières étrangères et à le réduire en poudre fine.

La craie que l'on trouve dans le commerce sous forme de pains cylindriques est obtenue par le traitement suivant :

Après avoir séparé de la craie naturelle les parties les plus impures, on la plonge dans l'eau et on l'y abandonne un certain temps. Alors on la délaye le mieux possible, puis on laisse reposer quelques minutes pour permettr aux parties les plus lourdes de se déposer, on soutire l'eau tenant la poudre en suspension et on la fait passer sur un tamis à mailles très serrées. On laisse reposer,

on décante l'eau surnageante, on pétrit le dépôt et on le moule.

Cette craie ne peut pas être employée telle quelle dans la peinture. Lorsqu'on la destine à cet usage, on délaie dans l'eau la craie du commerce, on laisse reposer, on soutire l'eau surnageante que l'on remplace par de nouvelle eau pure, on laisse reposer, on soutire l'eau et ainsi de suite, jusqu'à ce que ce liquide n'enlève plus rien. On fait un dernier lavage en abandonnant quelques minutes au repos pour séparer les parties les plus grossières. Les liquides laiteux soutirés laissent déposer une poudre impalpable que l'on moule en cylindres de 10 à 12 centimètres de longueur sur 5 à 6 centimètres de diamètre.

Propriétés

Malgré tout le soin apporté à sa préparation, le blanc de craie renferme toujours une petite portion d'argile (parfois jusqu'à 2 pour 100). C'est une couleur assez solide, non vénéneuse.

Usages

La craie sert de base pour les peintures en détrempe (peintures à la colle).

Elle entre dans la composition de certains mélanges colorés.

Son emploi principal est la fabrication des mastics (mélanges d'huile de lin ou autres huiles végétales avec le carbonate de chaux).

PLATRE

Synonymes : Sulfate de chaux, blanc minéral, gypse, blanc d'albâtre.

Composition

Le plâtre n'est autre chose que du sulfate de chaux.

Fabrication

Le plâtre du commerce est le résultat de la pulvérisation et du tamisage du produit naturel connu sous le nom de pierre à plâtre ou gypse. Le plus beau s'obtient par calcination dans des fours de boulanger du produit naturel.

Propriétés

Abandonné à l'air, il absorbe l'humidité et revient à l'état de sulfate de chaux hydraté $SO^4Ca, 2H^2O$, on dit alors qu'il s'est *éteint*. Il constitue dans ce cas une poudre très fine.

Emplois

Il ne peut être employé dans la peinture à l'huile, parce qu'il est trop transparent, mais on peut s'en servir dans la peinture à la colle pour bâtiments. Autrefois, l'industrie des papiers peints l'utilisait comme *blanc* à *satiner*, aujourd'hui il est remplacé par le sulfate de baryte. Le plâtre sert dans la confection des laques et en particulier pour celles à base de bois rouge.

COULEURS BLANCHES SILICATÉES

BLANC DE SILICE

Composition chimique

Il est constitué presque totalement (90 0/0) par de la silice anhydre.

Préparation

On le prépare en Angleterre par la calcination au rouge des produits retirés d'un dépôt naturel d'une variété de silice hydratée, qu'on purifie préalablement par des lavages répétés.

Propriétés

C'est une substance très blanche et très ténue, d'une parfaite fixité, d'une inocuité complète, se mélangeant très bien à l'huile de lin et aux autres couleurs.

Emplois

Ce produit est rarement utilisé seul, mais il présente un grand intérêt comme succédané du sulfate de baryte. Nous l'avons rencontré dans plusieurs variétés de verts à voiture que nous avons analysés.

TALC

Synonymes : Craie de Briançon, pierre de savon.

Composition

C'est un silicate de magnésie hydraté assez répandu dans la nature.

Fabrication

Elle consiste à l'amener à l'état de poudre impalpable, ce qui se fait aisément par broyage.

Emplois

Le talc est surtout utilisé pour *satiner* les papiers peints.

KAOLIN

Ce produit naturel (silicate d'alumine), est employé par certains fabricants à cause de son toucher onctueux.

COULEURS NOIRES

NOIRS MINÉRAUX

NOIR DE PRUSSE

Préparation

On l'obtient en calcinant en vase clos du bleu de Prusse ordinaire, qui se convertit par cette opération en un mélange de charbon et de fer métallique.

Dans la fabrication des cyanures, par calcination en vase clos du ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune, on obtient une masse qui abandonne à l'eau tout son cyanure. Le résidu, lavé à l'acide chlorhydrique perd son fer et laisse du charbon très divisé qui, employé en peinture, est assez semblable au précédent.

Propriétés

Ce produit, d'un prix élevé, ne possède pas de propriétés particulières.

NOIR AU CHROMATE DE CUIVRE

Synonyme : Noir de Persoz

Préparation

On commence par préparer du chromate tribasique de cuivre en précipitant le chromate neutre de potasse par le sulfate de cuivre, et l'on calcine ce chromate tricuivrique *au contact de l'air*. La masse est traitée par l'acide chlorhydrique qui dissout le cuivre non combiné.

On peut également le préparer par calcination d'un mélange de bichromate de potasse et d'azotate de cuivre.

Propriétés

Ce corps est caractérisé par sa finesse, l'intensité de sa couleur, son inaltérabilité. Il peut être employé à l'huile.

NOIRS A BASE DE CARBONE

GÉNÉRALITÉS

A. Dans certains cas, et notamment pour la houille, on se contente de concasser la matière première, puis de la faire passer dans plusieurs jeux de meules, de manière à obtenir une poudre fine (M. P. F. Lavalleye).

B. D'autres fois (schistes bitumineux d'Autun, de Ménat de Boghead d'Ecosse etc.) on distille la matière première ; on obtient alors des huiles, qui seront utilisées pour l'éclairage, le graissage, etc., et il reste un résidu charboneux, riche en matières minérales.

La distillation se fait en vases clos ; on a soin de maintenir une température assez élevée pour que les goudrons qui tendent à se former soient détruits, mais insuffisamment forte pour donner au charbon produit une teinte grise semblable à celle du coke. Les schistes bitumineux donnent ainsi 35 à 40 p. 100 d'huiles, de densité 0,850. Le charbon représente environ la moitié du poids du schiste distillé. On le recueille dans des étouffoirs en tôle dans lesquels on le laisse s'éteindre et se refroidir. Il renferme plus de matières minérales que de charbon. Sa composition varie en moyenne dans les limites suivantes :

Alumine.	65 à 70
Charbon.	30 à 35
Chaux.	traces
Magnésie	traces
Silice.	traces
Sulfure de fer	traces

Il s'unit très bien à l'huile en donnant une belle couleur d'un noir intense. Son prix de revient est peu élevé.

C. On met aussi à profit la propriété qu'ont un grand nombre de substances organiques, de se décomposer lorsqu'on les chauffe à l'abri de l'air, en laissant un résidu de carbone dont les propriétés physiques varient avec la nature des matières premières employées à sa fabrication.

Ces substances organiques sont empruntées tantôt au règne végétal, tantôt au règne animal. Les principales sont les suivantes :

NOIRS TIRÉS DES VÉGÉTAUX

NOIR DE CHARBON

La calcination du bois en vase clos, fournit un charbon qui se réduit facilement en poudre lorsqu'on le passe dans des moulins à farine ou autres appareils à pulvériser. Comme il n'est pas d'un noir pur, son emploi se borne aux peintures communes.

NOIR DE PÊCHES

Les noyaux de pêches et d'autres fruits, tels que : abricots etc., fournissent par calcination en vase clos un résidu qui, après pulvérisation et tamisage, constitue un noir dense que les Anglais mêlent à la céruse pour produire un blanc particulier appelé *old gray*.

NOIR DE LIÈGE

Synonyme : Noir d'Espagne

Le liège fournit à la calcination un résidu charbonneux très fin et qui donne, lorsqu'on le combine à d'autres couleurs, des teintes fort belles. On emploie généralement, pour le produire, les déchets de liège provenant de la fabrication des bouchons.

NOIR DE VIGNE

En calcinant les sarments qu'on enlève en taillant les vignes, on obtient un très beau noir bleuâtre fort estimé, fournissant par son mélange avec le blanc d'argent, le gris d'argent.

NOIR D'ALLEMAGNE

En calcinant un mélange de grappes de raisins, de lies de vin desséchées, de noyaux de pêches et de débris d'os ou de rapures d'ivoire, on obtient, suivant la proportion respective de ces corps, des noirs dont la nuance varie, en tant que reflet, du bleuâtre au brunâtre. En raison de la quantité de carbonate de potasse qu'il renferme, ce produit doit être lessivé à plusieurs reprises avant l'emploi.

NOIR DE FRANCFORT

Pour le préparer, on commence à lessiver des lies de vin dans le but d'en éliminer le tartre qu'elles contiennent. Après dessication, on calcine en vase clos. Le noir

obtenu est broyé à l'eau puis moulé en pains. C'est un beau noir velouté.

NOIRS DIVERS

NOIRS SICCATIFS

Les noirs qu'on rencontre dans le commerce séchant difficilement, W. E. Newton a proposé pour augmenter leur siccativité de les produire en présence d'alcalis ou d'alcalino terreux. Voici les proportions employées par l'auteur :

On calcine en vase clos un mélange composé de : goudron de gaz, 80 kil.; chaux vive ou éteinte 100 kil. ; alun 9 kil.

En faisant varier les proportions de goudron et de chaux, on peut obtenir toutes les nuances de gris et de brun.

NOIR DE FUMÉE

Cette couleur est produite par le dépôt des parcelles noires extrêmement légères que produisent les flammes fuligineuses provenant de la combustion incomplète des substances organiques, riches en carbone. On utilise pour les produire un certain nombre de matières dont les principales sont : les résines et les goudrons, les huiles minérales de houille, les huiles de résine et les huiles végétales. Voici leur mode de préparation et leurs caractères généraux :

NOIR DE HOUILLE

On le trouve dans les cheminées des fours à coke ou

dans celles des foyers qui consomment des houilles grasses. Comme il est toujours mélangé de cendres, sa couleur n'est jamais d'un noir pur, mais bien plutôt tirant vers le gris, aussi ne l'emploie-t-on que pour les peintures communes telles que les compositions sous-marines.

NOIR DE RÉSINE

Préparation

On emploie, pour le produire, un appareil spécial se composant (fig. 13) :

1° D'un fourneau en maçonnerie, renfermant une marmite en fonte, et relié par un large conduit à une chambre cylindrique construite en maçonnerie et tapissée de toiles; elle se termine par un toit conique.

2° D'un cône en tôle ouvert à son sommet de façon à servir de cheminée pendant la marche de l'opération. Sa base a presque le diamètre de la chambre. Il est suspendu par une corde passant sur une poulie, ce qui permet de le faire mouvoir à volonté.

On commence par remplir la chaudière de résine, puis on la chauffe et quand la résine est entrée en fusion, on l'enflamme et on règle le registre placé à la porte du four de façon à modérer l'accès de l'air et à obtenir ainsi une combustion incomplète. Quand il ne reste plus rien dans la chaudière, on la remplit à nouveau de résine et l'on recommence l'opération jusqu'à ce qu'il se soit accumulé une certaine quantité de noir dans les chambres. On laisse alors *complètement refroidir* pour éviter que le noir déposé ne s'enflamme au contact de l'air, puis en manœuvrant la corde on fait descendre le cône, dont

les bords raclent les parois de la chambre et rassemblent

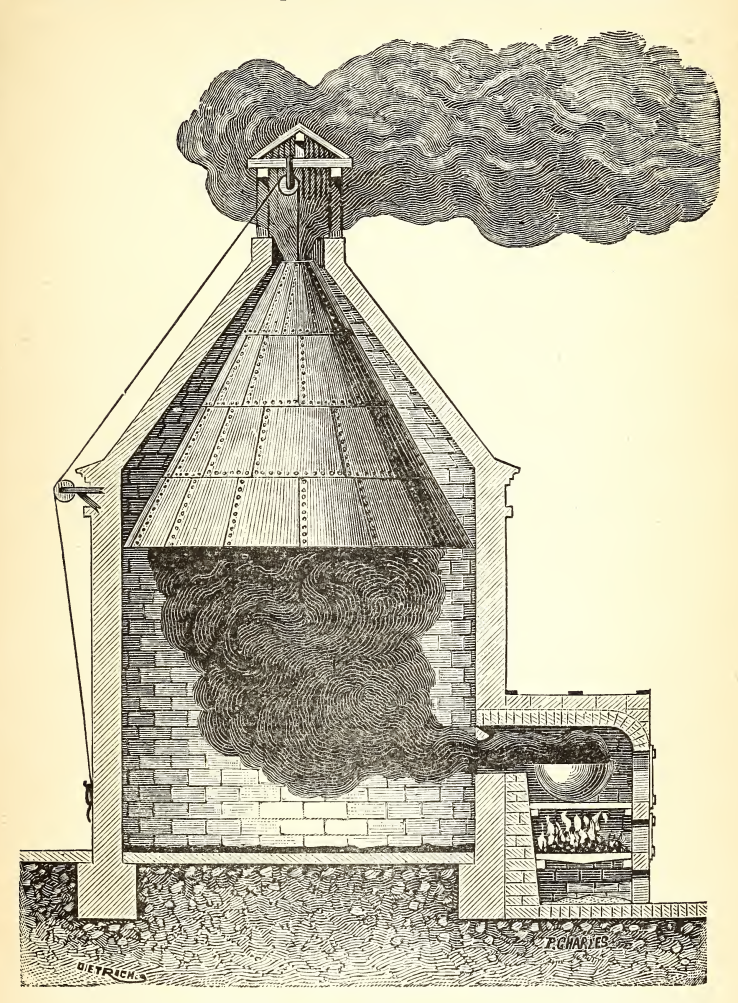


Fig. 13. — Préparation du noir de résine.

par ce fait tout le noir sur le sol, d'où les ouvriers le retirent à la pelle par des portes de travail qui restent closes pendant la marche de l'opération.

Propriétés

Ce noir est toujours mêlé à des substances résineuses jaunes. Il n'est employé que pour la grosse peinture à l'huile ou pour la marine.

NOIR DE LAMPE

Préparation.

Ce noir est obtenu en brûlant dans de grosses lampes des huiles grasses ou de pétrole, de la naphtaline, etc. La graisse de porc donne un produit d'une qualité supérieure. On nous affirme que, récemment, on a employé à leur production les huiles recueillies lorsque l'on comprime les gaz riches obtenus par la décomposition au rouge des huiles lourdes de pétrole ou de schistes.

Ces produits sont extrêmement volatils; leur densité varie de 0,750 à 0,860. Ils sont composés de 30 à 60 pour 100 de benzine et homologues, le reste étant presque totalement constitué par des carbures non saturés dont la plupart appartiennent à la classe des oléfines. D'ailleurs, leur composition varie avec la nature du produit qui leur a donné naissance et la marche de l'opération qui les a formés. Ils sont extrêmement volatils et brûlent avec une flamme très fuligineuse qui rappelle celle de la benzine. Quel que soit le produit utilisé, on emploie, à part quelques modifications de détails, l'appareil représenté figure 14, et qui se compose :

1° D'une lampe L à niveau constant munie d'un tube latéral dont la partie supérieure est au même niveau que le liquide à l'intérieur de la lampe. Cette tubulure porte une mèche de coton ou d'amianthe.

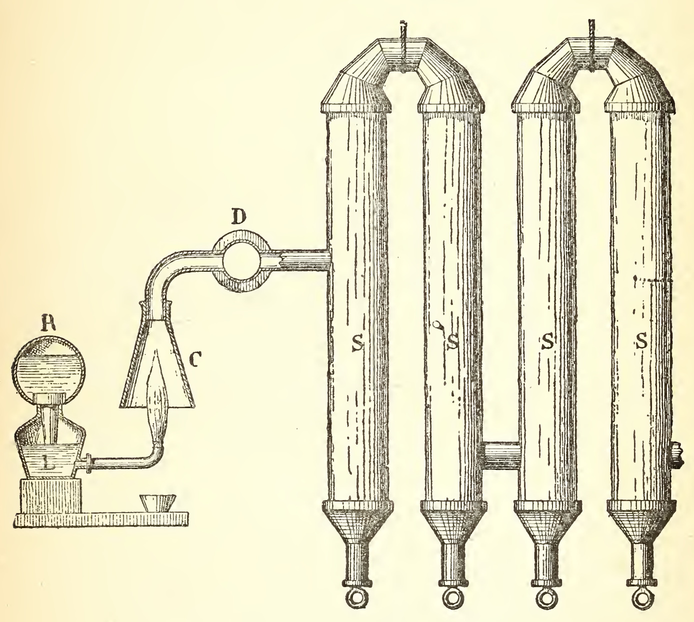


Fig. 14. — Préparation du noir de lampe.

2° D'un réservoir R qui maintient toujours du liquide dans la lampe L.

3° D'un cône C relié, par un tuyau coudé, à un tube horizontal D qui communique avec une série de grands sacs S ayant de 5 à 6 mètres de haut sur 1 de diamètre, réunis alternativement entre eux au moyen d'ajustages courbes placés à leur partie supérieure et de conduits infé-

rieurs, de façon à donner aux produits de la combustion une marche alternativement montante et descendante. Chaque série de sacs se termine par un conduit aboutissant à une cheminée d'appel munie d'un registre.

On allume la mèche de la lampe dans laquelle on maintient un niveau constant, puis l'on règle le registre de manière à obtenir un tirage assez fort pour permettre aux produits de la combustion de parcourir tout l'appareil, mais insuffisant pour provoquer l'accès d'une trop grande quantité d'air au contact duquel le noir, encore chaud, prendrait feu.

Les produits de la combustion passent donc dans l'entonnoir et de là dans le tube horizontal où ils se refroidissent, en même temps que de l'eau et diverses matières condensables s'y rassemblent ; puis ils traversent les sacs dans lesquels ils abandonnent le noir.

La qualité du noir croît avec le rang du sac dans lequel il s'est déposé. Plus on le recueille loin de la lampe et meilleur il est.

D'ailleurs, quelle que soit sa qualité, il est toujours souillé de matières volatiles grasses ou autres qui nuisent beaucoup à sa beauté. Pour en augmenter la valeur, on le purifie de plusieurs façons :

A. En le calcinant dans des vases clos, ce qui détruit les matières organiques et le lavant d'abord à l'acide chlorhydrique étendu d'eau, puis plusieurs fois à l'eau pour en éliminer les sels minéraux.

B. On délaye le noir avec de l'acide sulfurique et l'on prolonge le contact pendant vingt-quatre heures. On jette ensuite dans un grand excès d'eau puis on lave à l'eau. Aux dernières eaux de lavage on ajoute un peu d'ammoniaque.

Propriétés.

Bien que le produit commercial n'ait pas, en général, été purifié, il n'en constitue pas moins après le noir d'ivoire, le noir le plus beau et le plus léger de tous ceux qu'on trouve dans le commerce. Il est inaltérable à l'air, au soleil, et insoluble dans les dissolvants.

Usages

Il est employé en peinture à l'huile ; mêlé à de la gomme, de la gélatine et à un certain nombre d'aglutinants, il forme la base de l'encre de Chine. Mêlé aux huiles à vernis avec ou sans additions de résines, baumes etc., il forme les encres noires employées en typographie, lithographie et taille douce.

NOIR D'OS.

Préparation

Lorsque l'on chauffe des os dégraissés en vase clos, il se produit une décomposition qui engendre à la fois des produits liquides et gazeux qui se dégagent, tandis qu'il reste un résidu charbonneux constituant le noir animal. Les os perdent, dans cette opération, une notable portion de leur poids. Avant la calcination, la composition moyenne des os est :

Phosphate de chaux	51,04
Carbonate de chaux	11,30
Fluorure de calcium et autres	4,36
Osséine (gélatine)	32,17
Corps gras	1,13
	100,00

Le noir animal produit se compose de :

Phosphate de chaux presque entièrement soluble dans les acides. . . .	88,00
Charbon	12,00
	100,00

Propriétés.

Le noir d'os possède généralement une teinte rougeâtre.

NOIR D'IVOIRE.

Synonymes : Noir de Cologne, de velours.

Préparation

La calcination de l'ivoire donne un produit qui est considéré comme le plus beau noir. Sa beauté s'accroît d'autant qu'il est en poudre plus fine. Comme il sèche mal, l'on est obligé, lorsqu'on veut l'employer à l'huile, de le faire bouillir avec elle. La nuance gris perle est un mélange de céruse et de noir d'ivoire.

La plus grande partie des noirs vendus dans le commerce sous le nom de noirs d'ivoire, ne sont généralement que des noirs d'os de première qualité.

NOIR D'ANILINE.

Préparation

On l'obtient par mélange d'un sel d'aniline et d'un agent oxydant (acide chromique, chlorate de cuivre).

Propriétés.

C'est un précipité noir foncé, insoluble dans tous les dissolvants et inattaquable par les divers réactifs.

Emplois

On ne l'a que peu employé pour la préparation des encres d'imprimerie.

COULEURS RENFERMANT DE L'ANTIMOINE

JAUNE DE NAPLES

Composition

Le jaune de Naples est un antimoniate de plomb renfermant un excès, en proportions variables, d'oxyde de plomb.

Préparation

Parmi les nombreuses formules données pour la fabrication de cette couleur, nous ne citerons que les suivantes, parce qu'elles résument les autres. Il s'agit, en effet, de chauffer ensemble de l'oxyde de plomb et de l'oxyde d'antimoine et l'on conçoit qu'on peut utiliser à cet effet telles combinaisons de ces métaux qui, en présence de corps convenablement choisis, produisent des réactions dont le but est la production des oxydes recherchés. On l'obtient aisément en prenant trois parties de massicot, une partie d'oxyde d'antimoine, et fondant à une température aussi basse que possible.

Le produit obtenu varie de nuance avec le mode de fabrication adopté. Il faut éviter une trop forte élévation de température qui l'altère.

On a proposé de soumettre, à l'action d'un courant d'air, un mélange en fusion de plomb et d'antimoine métalliques pris en proportions convenables. On enlève au fur et à mesure de leur formation les crasses métalliques ou oxydes qui prennent naissance, on les pulvérise et, après les avoir mélangées avec du nitre et du sel, on les calcine ou rouge sombre.

M. Hick, au lieu d'employer ce procédé, a proposé d'utiliser, pour leur faire subir un traitement analogue, les crasses qui proviennent de l'affinage des plombs. On obtient en effet par ce moyen un jaune se rapprochant du jaune de Naples, mais que l'on ne doit pas employer parce qu'il renferme de l'arsenic provenant des crasses et qu'il possède par ce fait des propriétés toxiques.

Quel que soit le procédé adopté, il faut amener la matière à un grand état de finesse et il est indispensable de la broyer sur une table de porphyre en la ramassant avec un couteau d'ivoire, la pierre et l'acier la faisant verdir.

Propriétés

Le jaune de Naples fournit à la peinture des tons jaunes très riches et très solides, dont les teintes dépendent du procédé adopté et de la conduite de l'opération. Il varie généralement du jaune clair au jaune vif et possède parfois un léger ton rosé. Il a assez d'opacité, ne noircit pas à l'air et est vénéneux. Son mélange avec d'autres couleurs produit d'agréables tons. On l'associe souvent au blanc de plomb et au vermillon pour obtenir des nuances chamois.

Usages

Le jaune de Naples est employé dans la peinture en décors et dans la peinture d'art. Il sert notamment pour les fonds chamois, les imitations de tons d'or et les équipages.

On vend parfois dans le commerce, sous le nom de jaune minéral, un mélange de carbonate et de chromate de plomb.

COULEURS JAUNES

COULEURS RENFERMANT DE L'ARSENIC

ARSENITE DE PLOMB

Composition

L'arsenite de plomb résulte de l'union d'un équivalent d'acide arsénieux avec deux équivalents d'oxyde de plomb; mais tous les arsenites de plomb employés dans la peinture n'ont pas rigoureusement cette composition. Le fabricant doit en effet augmenter les proportions d'oxyde de plomb lorsqu'il désire obtenir des nuances de plus en plus rougeâtres.

Préparation

On mélange intimement 10 parties d'acide arsénieux avec 7 parties de litharge en poudre fine, on introduit le

tout dans un creuset que l'on chauffe au rouge. L'acide arsénieux corps extrêmement vénéneux, étant volatil, il est absolument indispensable d'opérer sous une hotte ayant un bon tirage. Lorsque la matière est en fusion on la coule sur une plaque de marbre et, après refroidissement, on la pulvérise finement. La couleur rougeâtre est d'autant plus prononcée que l'action du feu a été plus longue.

Propriétés

L'arsenite de plomb est une couleur extrêmement vénéneuse dont l'emploi doit être évité. C'est un joli jaune, couvrant fort bien et assez solide.

Usages

Il sert souvent à remplacer l'orpiment.

COULEURS RENFERMANT DU MERCURE

TURBITH MINÉRAL

Synonyme : Sous-sulfate de mercure, jaune minéral.

Composition

Il résulte de l'union d'un équivalent d'acide sulfurique avec trois équivalents d'oxyde de mercure. Sa formule est : $HgSO^4$, $2HgO$.

Préparation

On l'obtient en décomposant le sulfate de mercure par l'eau.

Propriétés

Cette couleur, riche de ton, couvre bien, mais se conserve mal. Le prix élevé de ce produit s'oppose à son développement ; mélangé au bleu de Prusse, il donne de magnifiques verts.

JAUNE PAILLE MINÉRAL

Synonyme : Sulfate de plomb basique.

Composition

On peut le considérer comme résultant normalement de l'union d'un équivalent de sulfate de plomb avec un équivalent d'oxyde du même métal, mais les produits du commerce renferment des proportions variables d'oxyde de plomb.

Préparation

On mélange intimement parties égales de sulfate de plomb et de litharge finement pluvérisée, et l'on fond au creuset. Quand la masse est en fusion tranquille, on la coule sur une plaque de marbre. Il ne reste plus qu'à la pulvériser. Afin de faciliter le travail de pulvérisation, certains fabricants coulent la couleur dans l'eau froide.

Propriétés

Suivant la proportion d'oxyde de plomb qu'il renferme, sa nuance varie dans des limites assez étendues. C'est un jaune clair, d'un éclat très vif, résistant bien à la lu-

mière et couvrant d'une façon satisfaisante. Les émanations sulfureuses le noircissent.

JAUNE MINÉRAL

Synonymes : Jaunes de Turner, de Cassel, de Kassler, de Montpellier, de Vérone, de Paris etc.

Composition.

La composition chimique de ce produit n'est pas bien fixe, mais il résulte toujours de l'union du chlorure de plomb avec de l'oxyde de plomb, en proportions variables suivant la nature du procédé adopté pour le produire. C'est donc un oxychlorure de plomb basique. Sa formule moyenne est : $PbCl^2, 2PbO$.

Préparation.

Le jaune minéral peut s'obtenir en chauffant et fondant ensemble des mélanges d'oxyde et de chlorure de plomb, mais en général, on se contente de profiter de la même opération pour produire le chlorure de plomb et le faire rougir sur de la litharge ou du massicot. On utilise à cet effet la propriété qu'a l'oxyde de plomb de décomposer, dans certaines conditions, les chlorures alcalins de sodium ou d'ammonium (chlorhydrate d'ammoniaque), en produisant de l'alcali libre qu'on enlève par lavage et du chlorure de plomb que l'on fait réagir, sous l'influence de la chaleur, sur l'excès d'oxyde de plomb employé.

Chaptal, qui possédait à Montpellier une fabrique de produits chimiques, décrit de la façon suivante le mode opératoire suivi dans son usine :

On prend d'une part :

Litharge tamisée et fine. . . . . 4 parties.

et d'autre part :

Sel marin . . . . 1 —

que l'on dissout dans 4 parties d'eau.

On place la litharge dans une terrine vernissée ; on verse dessus une partie de la solution salée et l'on agite constamment avec une spatule en bois, en verre ou en plomb. Lorsque la matière commence à gonfler et à durcir, on verse par-dessus une nouvelle quantité de solution salée en continuant l'agitation, et l'on agit de la sorte jusqu'à absorption de la totalité de la liqueur salée que l'on remplace par de l'eau pure en agissant toujours de la même façon. A la fin, la matière s'affaisse, on continue l'agitation et on lave à grande eau la pâte qui doit être douce, blanche et fine ; on la comprime dans des sacs pour en séparer la majeure partie de l'eau, et on la dispose dans des creusets où elle est calcinée au rouge sombre.

Les teintes obtenues sont variables : leur aspect tire d'autant plus sur le rouge que la proportion de chlorure employé est moindre. L'opération demande une grande propreté ; les creusets doivent être disposés de telle sorte qu'il n'y puisse entrer de corps étrangers. On broie le produit final et on le met en trochisques.

La substitution du chlorhydrate d'ammoniaque au chlorure de sodium, donne généralement des nuances plus éclatantes.

Propriétés.

Sa nuance varie du jaune clair au brun, elle ne pré-

sente pas l'éclat du jaune de Naples, et l'emploi exige qu'on l'associe parfois avec le jaune de chrome qui en remonte le ton. C'est une couleur solide couvrant bien, mais noircissant faiblement sous l'influence des émanations sulfureuses.

Usages.

On l'utilise surtout pour la peinture en décors et celle des équipages. Aujourd'hui, sa consommation est moindre parce qu'on le remplace souvent par le jaune de chrome qu'on est parvenu à produire à bon marché.

COULEURS JAUNES RENFERMANT DU PLOMB

MASSICOT

Composition.

Il résulte de l'union du plomb à l'oxygène. Sa formule est PbO.

Préparation.

On l'obtient en chauffant du plomb métallique dans un four à réverbère à sole concave, sur les côtés duquel sont placés deux foyers. On maintient le métal en fusion et on l'agite avec des ringards.

Propriétés

L'oxyde jaune qui se forme ainsi a une couleur qui varie avec la température qu'il a supportée; sa couleur jaune très pâle est d'autant plus rougeâtre que la température a été plus élevée.

Usages.

On l'a employé quelquefois dans la peinture à l'huile.

CHROMATE DE PLOMB

(Voir couleurs renfermant du chrome).

JAUNE D'IODURE DE PLOMB

Préparation.

On peut le fabriquer par double décomposition en mélangeant des solutions aqueuses d'azotate de plomb et d'iodure de potassium ou de sodium, renfermant des quantités calculées de ces sels.

$$Pb\,(AzO^3)^2 + 2\,KI = 2AzO^3K + PbI^2$$

Le procédé suivant dû à M. Huraut est plus économique.

On fait une bouillie en mélangeant avec de l'eau :

Iode.	100	parties
Limaille de fer.	15	—
Chaux vive	25	—

On chauffe doucement en agitant sans cesse, puis lorsque la combinaison est effectuée et qu'il ne reste plus d'iode, on étend d'eau, on laisse déposer, on décante, on lave le dépôt par décantation avec une nouvelle quantité d'eau que l'on soutire et que l'on joint aux premières. On a ainsi préparé une solution d'iodure de calcium qu'on décompose par une solution aqueuse de 152 parties d'acétate neutre de plomb ou 132 parties d'azotate de plomb, ce dernier étant préférable. Il se produit un pré-

cipité qu'on lave trois fois à l'eau et qu'on sèche à une douce température.

Propriétés.

Ce composé, très remarquable par l'éclat de sa couleur, n'est pas recommandable à cause de son altérabilité. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et noircit sous l'influence des émanations sulfureuses.

Usages.

Il a été employé en peinture à l'huile, mais on y renonce de plus en plus parce qu'il est d'un prix élevé, qu'il résiste peu à la lumière et qu'il est vénéneux.

COULEUR A BASE DE COBALT

AURCOLINE

Cette couleur est préparée par l'action du nitrate de potasse sur une solution acétique d'un sel de cobalt. Le pigment prend naissance par le repos; sa solidité est bonne, l'hydrogène sulfuré est sans action sur lui.

OCRES ET TERRES

Composition.

Les ocres sont des pigments terreux colorés en jaune, dont la nuance varie du jaune pâle d'une teinte brunâtre au jaune rougeâtre. Ces matières se trouvent naturellement associées avec une gangue. Leur couleur varie avec la

proportion de fer qu'elles renferment et aussi avec la température qu'elles ont supportée. Les terres de Sienne crues, qui sont jaune brunâtre, se distinguent des ocres qui sont jaunes ou jaunes rougeâtres parce qu'elles fournissent, par calcination, des pigments rouge orangé, tandis que, dans les mêmes conditions, les ocres donnent des rouges foncés Ces produits très importants ont été jusqu'à présent mal étudiés.

Leur composition est assez variable, ainsi que le montrent les analyses suivantes (1).

ANALYSE DES OCRES

OCRE D'OXFORD BRUTE DE LA MINE DES SHOTOVER

Eau hygroscopique	6,887
Eau combinée	8,150
Oxyde de calcium	0,998
Anhydride sulfurique	1,321
Sexquioxyde d'alumine	6,475
Sexquioxyde de fer	12,812
Silice	63,478
	100,121

OCRE CORNWALL

Eau hygroscopique	1,40
Eau combinée	10,00
Sexquioxyde de fer	18,54
Sexquioxyde d'alumine	9,72
Oxyde de calcium	0,23
Silice	59,67
	99,56

(1) G. Hurst, *Chemical News,* 12 avril 1889, d'après *Moniteur Quesneville,* 1889-932.

OCRE D'IRLANDE BRUTE NON LÉVIGÉE

Eau hygroscopique	9,050
Eau combinée	12,000
Chaux	0,258
Anhydride sulfurique	2,685
Sexquioxyde d'alumine	16,770
Sexquioxyde de fer	26,381
Silice, insoluble et gangue séparable par lévigation	32,502
Oxyde de cuivre	0,630
	100,206

OCRE DE WELSH BRUTE NON LÉVIGÉE

Eau hygroscopique	2,000
Eau combinée	12,500
Anhydride sulfurique.	1,315
Sexquioxyde d'alumine	33,315
Sexquioxyde de fer	20,705
Silice	29,725
Sulfure de cuivre	0,515
	100,075

Sur les 1,315 d'anhydride sulfurique, 0,555 sont solubles dans l'eau à l'état de sulfate ; sur les 20,705 d'oxyde de fer, il y en a 0,7655 pour 100 de soluble dans l'eau sous forme de sulfate ferreux.

OCRE FRANÇAISE

Eau hygroscopique.	1,80
Eau combinée	9,20
Sexquioxyde de fer.	20,73
Sexquioxyde d'alumine.	13,75
Oxyde de calcium	0,19
Silice	54,00
	99,67

OCRE DU DERBYSHIRE NON LÉVIGÉE

Eau hygroscopique	5,400
Eau combinée.	6,000
Oxyde de calcium.	0,561
Anhydride sulfurique	1,744
Sexquioxyde d'alumine.	1,040
Sexquioxyde de fer	76,081
Pyrite de fer . , ...	4,783
Silice	4,393
Sulfate de baryte	
	100.000

OCRE DU DERBYSHIRE LÉVIGÉE

Eau combinée.	6,100
Sulfate de baryte.	20,946
Sulfate de chaux.	2,516
Carbonate de chaux.	2,755
Magnésie	traces
Sexquioxyde d'alumine	10,655
Sexquioxyde de fer.	33,498
Silice.	4,530
	100,000

TERRE DE SIENNE BRULÉE (ITALIE)

Eau hygroscopique.	9,450
Eau combinée (1).	3,275
Sexquioxyde de fer	45,650
Sexquioxyde d'alumine.	3,480
Bioxyde de manganèse.	traces
Carbonate de chaux	1,223
Silice	36,912
	100,000

(1) Cela implique aussi de petites quantités de matières organiques non dosées.

TERRE DE SIENNE CRUE (ITALIE)

Eau hygroscopique.	17,550
Eau combinée	9,000
Sexquioxyde de fer.	45,820
Bioxyde de manganèse.	1,190
Sexquioxyde d'alumine.	2,840
Carbonate de chaux.	0,960
Silice	22,656
	100,016

TERRE DE SIENNE (ITALIE)

Eau hygroscopique	8,250
Eau combinée	11,000
Sexquioxyde de fer	57,032
Sexquioxyde d'alumine.	5,177
Carbonate de chaux.	1,075
Bioxyde de manganèse.	0,627
Silice	17,406
	100,567

TERRE DE SIENNE CRUE (PROBABLEMENT D'ITALIE)

Eau hygroscopique	12,400
Eau combinée	9,400
Sexquioxyde de fer.	59,695
Sexquioxyde d'alumine.	7,265
Oxyde de manganèse.	1,465
Carbonate de chaux.	4,460
Silice	5,016
Magnésie	traces
	99,701

Préparation.

Les ocres, telles qu'on les trouve naturellement, doi

vent subir une manipulation avant d'être employées dans les arts. On commence par les faire sécher au soleil, on les pulvérise et on les tamise en employant pour cela des tamis plus ou moins fins, suivant la qualité du produit qu'on se propose d'obtenir. Quand on désire avoir une couleur supérieure ou ocre impalpable, on prend cette poudre d'ocre, on la broie au moulin et on la soumet à la lévigation. Les particules qui se déposent en dernier lieu, sont les plus fines. On les fait sécher et on les livre en poudre ou en pains.

On a proposé de préparer les diverses qualités d'ocres en les pulvérisant sous l'influence d'un fort courant d'air qui, entraînant les particules, emportait les parties les plus fines plus loin que les parties grossières.

Propriétés

Toutes ces couleurs, qu'elles soient naturelles ou artificielles, sont parfaitement solides; elles conviennent très bien pour les peintures extérieures, de plus, elles ne sont nullement vénéneuses.

Usages.

Les ocres et les terres trouvent un emploi fréquent dans les peintures à l'eau et à l'huile ainsi que pour celles à la colle. On les utilise aussi dans la fabrication des papiers peints; elles servent pour la mise en couleur des carreaux d'appartement.

Préparation des ocres rouges et terres brûlées.

Par la calcination, les ocres jaunes produisent des ocres

rouges, et les terres des terres brûlées qui sont plus rouges que le produit primitif.

La transformation de l'ocre jaune en ocre rouge se fait en réduisant la terre en petits fragments et la plaçant sur une plaque métallique chauffée au rouge jusqu'à obtention de la nuance désirée. A ce moment, on refroidit brusquement la matière en la versant dans l'eau froide, et l'on sépare par lévigation les parties les plus fines. La couleur obtenue est d'un rouge d'autant plus vif, que la terre contenait plus de fer et moins de matières organiques La calcination peut aussi être effectuée dans des vases clos.

On peut préparer artificiellement les ocres. Ainsi, on fabrique le jaune de Mars en précipitant, suivant la teinte désirée, du sulfate ferreux en présence ou non d'alun, par une quantité exactement suffisante de potasse ou de chaux, et agitant à l'air pour favoriser l'oxydation de l'hydrate produit. La teinte du produit final peut être modifiée et donner lieu à un certain nombre de couleurs, en le soumettant à une calcination plus ou moins profonde. Ces ocres et ces terres se vendent sous un grand nombre de noms dont voici les principaux :

Terre d'Italie, terre de Sienne naturelle ou brûlée, terre rouge, terra rosa, ocre jaune, ocre de ru, ocre rouge, rouge de Venise, rouge d'Anvers, rouge de Nuremberg, rouge indien, brun Van Dick, brun rouge, jaune de Mars, orangé de Mars, rouge de Mars, violet de Mars, brun de Mars, laque de fer, rouge de prusse (obtenu par calcination à l'air du bleu de prusse), colcotar (obtenu par calcination du sulfate ferreux), etc. etc.

COULEURS A BASE DE PLOMB ET DE CHROME

La préparation des chromates colorés dont l'importance est considérable, a pour point de départ la production des chromates alcalins de potasse et de soude, celui-ci, utilisé seulement depuis quelques années.

La matière première et les réactions qui donnent naissance au chromate de potasse et au chromate de soude sont absolument identiques, et les difficultés pratiques qui, jusque dans ces derniers temps, semblaient s'opposer à la production industrielle du chromate de soude, paraissent résider uniquement dans les propriétés déliquescentes et vénéneuses de ce composé. On emploie, pour les produire, la chromite ou fer chromé Cr^2O^4Fe qui, suivant sa nature, renferme de 20 à 60 0/0 de sexquioxyde de chrome Cr^2O^3. Les minerais les moins riches en silice et en alumine sont les meilleurs pour l'emploi. Tous les traitements proposés ou employés ont en vue l'oxydation de l'oxyde de chrome pour le transformer en acide chromique CrO^3, en présence d'une base capable de le saturer au fur et à mesure de sa production.

A l'origine, on calcinait le fer chromé réduit en poudre ténue, avec le nitrate de potasse ; outre que cette réaction est incomplète, elle est peu économique à cause de la perte des produits nitreux. Elle s'effectue suivant l'équation :

$$2\ FeCr^2O^4 + 2\ AzO^3K = CrO^4K^2 + Cr^3O^4 + Az^2O^3 + Fe^2O^3$$

Un premier perfectionnement de cette méthode consiste en la substitution des carbonates alcalins aux azo-

tates des mêmes bases, l'air faisant tous les frais d'oxydation, grâce à l'aménagement spécial du four employé à cet effet; mais comme on devait employer une très haute température, il en résultait 1° que la masse avait une consistance fluide qui facilitait la séparation du minerai de chrome échappant de cette façon à l'action de l'air; 2° qu'on avait une perte notable d'alcali par volatilisation.

L'addition d'une certaine quantité de chaux, dont l'effet était, non seulement de faciliter la réaction, mais aussi de donner à la masse une consistance pâteuse très favorable à son brassage, permit à la fois et de diminuer la perte en alcali et d'augmenter la quantité de minerai transformé, l'oxyde de calcium pouvant être remplacé par le carbonate du même métal.

On a proposé, pour la fabricaton du chromate de soude divers procédés. Voici les plus récents [1].

Nicolas Walberg [2] calcine pendant huit heures en flamme oxydante un mélange de 6 parties de minerai de chrome pulvérisé (44 0/0 Cr^2O^3), 3 parties de soude calcinée (92 0/0 $CO^3\,Na^2$), 3 parties de carbonate de chaux. La masse résultante est soumise à un lavage méthodique jusqu'à ce que les eaux marquent 40° Baumé. La solution portée à l'ébullition dans une chaudière en fer, est amenée à 52° Baumé, puis versée dans une caisse garnie de plomb. Il se forme par refroidissement des cristaux $Na^2CrO^4, 10H^2O$, desquels on enlève l'eau mère retenue, en les passant dans un appareil à force centrifuge.

Après dessication dans une chambre bien aérée dont la température ne dépasse pas 30°, ils se réduisent en une

(1) Pour plus de détails, voyez la notice de P. Kienlen. (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1889-2, p. 43 et suivantes.)
(2) *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1887, p. 121.

poudre jaune, ayant perdu toute son eau de cristallisation et qui est du chromate neutre Na^2CrO^4.

Pendant le refroidissement des eaux mères il se dépose, conjointement avec le chromate neutre, de l'oxyde de chrome que l'on sépare aisément. Les cristaux dissous dans l'eau bouillante de façon à donner une solution à 40° B., sont additionnés d'acide sulfurique en quantité suffisante pour transformer le sel neutre en sel acide. La fin de la réaction est marquée par l'essai au papier iodo-amidonné, que le moindre excès d'acide sulfurique colore en brun. Comme le bichromate de soude est d'autant plus déliquescent qu'il est plus pur, on est obligé d'ajouter aux liqueurs « bichromatisées » et chaudes, assez de sel neutre pour que le produit final, au lieu de renfermer 76,42 0/0 d'acide chromique (nombre théorique), n'en contienne plus que 72,5.

La solution renferme du bichromate de soude, du chromate neutre et du sulfate de soude.

Par refroidissement à + 1° tout le sulfate se dépose.

Les eaux mères soutirées, filtrées, sont évaporées à sec dans un bac de fer et le produit final moulu. Comme ce sel est toxique, les moulins doivent être placés sous une bonne cheminée et recouverts d'une enveloppe sous laquelle circule un fort courant d'air.

Jacquelain [1] calcine d'abord le minerai pendant dix heures avec de la craie en poudre, en remuant fréquemment pour faciliter l'accès de l'air. La masse est délayée dans de l'eau chaude, puis traitée par l'acide sulfurique, afin de transformer le chromate de chaux peu soluble en bichromate plus soluble qui, mélangé avec un sulfate alcalin donne du sulfate de chaux et un bichromate alcalin :

(1) *Moniteur scientifique*, 1864, p. 507.

$$Cr^2O^7Ca + SO^4Na^2 = SO^4Ca + Cr^2O^7Na^2$$

Il évite ainsi une perte de 7 à 8 0/0 d'alcali. *Ward* (1) ajoute au mélange du fluorure de calcium qui permet d'effectuer la réaction à moins haute température. *Schwartz* calcine au four à réverbère un mélange de fer chromé, de chaux et de sulfate de soude. Par lessivage il se produit du chromate neutre qu'un traitement à l'acide sulfurique transforme en bichromate.

Potter et Higgins (2) emploient la chromite, le carbonate de chaux et le sulfate de soude. Ils effectuent la transformation du chromate neutre en bichromate par l'acide chlorhydrique.

White (3) emploie un grand excès de chaux et de sulfate de soude.

Kestner (4) chauffe d'abord le minerai pendant une heure et demie à 1200-1300° avec du carbonate de baryte. La masse lessivée abandonne la baryte caustique qui a pris naissance. Le carbonate de baryte ayant perdu son acide carbonique, il ne reste plus qu'à chauffer pendant deux heures et au rouge sombre l'oxyde de chrome restant, avec le carbonate de soude ou de potasse. Les avantages que semble présenter ce procédé sont : 1° la production de baryte caustique; 2° la suppression de la perte d'alcali par volatilisation.

CHROMATES DE PLOMB

Composition

Le chromate normal de plomb, correspond à la formule

(1) *Wagner's Jahresb*, t. II, p. 377.
(2) *Chem. Ind.*, 1884, p. 159, 1885, p. 178.
(3) *Soc. chimiq.*, 1876, p. 420.
(4) *Soc. chimiq.*, 1892, p. 708.

CrO^4Pb, mais on ne prépare que très rarement ce corps. Les jaunes de chrome du commerce renferment généralement du sulfate de plomb, qui y existe autrement que comme agent de falsification; de plus, ils peuvent contenir des proportions variables d'oxyde de plomb, par suite de la formation voulue ou accidentelle de chromate basique de plomb, comme par exemple dans les chromes rouges.

CHROMES JAUNES

Préparation du chromate de plomb pur

Le jaune de chrome pur, moins employé que les jaunes de chrome mélangés de sulfate de plomb, s'obtient par double décomposition entre une solution d'acétate ou d'azotate de plomb et un chromate neutre alcalin. On peut à cet effet employer le chromate neutre de soude, mais il serait trop onéreux d'employer le chromate jaune de potasse. Fréquemment, on part du bichromate de potasse auquel on ajoute une quantité suffisante de carbonate de soude ou mieux de cristaux de soude de façon à préparer le sel neutre. Lorsque l'on a en vue la préparation de jaunes foncés il faut veiller à ce que les cristaux employés ne renferment que peu de sulfate de soude.

Quoi qu'il en soit, l'addition de cristaux de soude a pour effet de former un sel neutre, qui est un mélange à parties égales de chromate neutre de potasse et de soude, et qui est très apte à réagir sur l'acétate ou le nitrate de plomb pour donner un précipité de jaune de chrome pur. L'opération doit se faire en agissant sur des solutions assez étendues, notamment pour l'azotate de plomb

dont la solubilité est faible. Si l'on a employé l'azotate, ce qui est le cas le plus général, les eaux mères renferment un mélange d'azotate de potasse et d'azotate de soude que l'on peut retirer par concentration et cristallisation. Si l'on cherchait à éviter ce mélange des deux azotates, il conviendrait d'additionner les solutions qui les renferment, d'une quantité de chlorure de potassium suffisante pour transformer tout l'azotate de soude en chlorure de sodium qui reste dans l'eau mère, après cristallisation de l'azotate de potasse.

Les meilleurs jaunes de chrome se préparent au moyen de l'acétate de plomb, qui permet d'obtenir aisément une grande variété de nuances ; mais comme ce sel est très cher, on ne l'emploie que peu, on donne la préférence au nitrate de plomb.

Parfois, la nuance jaune claire des jaunes de chrome purs, se modifie peu à peu et vire, en deux ou trois heures, à l'orangé foncé, diminuant de beaucoup la valeur de la couleur. Cette modifiation paraît due à la formation d'un chromate cristallisé. Elle se fait facilement si le liquide renferme un excès de chromate ou d'acide sulfurique libre. On l'évite généralement en employant un excès d'environ 5 0/0 de sel de plomb, en faisant en sorte que la température des solutions ne s'élève pas sensiblement et en employant des liqueurs étendues ; enfin, il faut avoir soin d'agiter énergiquement, non seulement pendant la précipitation, mais encore pendant quelque temps.

Préparation des jaunes de chrome clairs

Les chromates de plomb clairs, qui sont des mélanges de chromate et de sulfate de plomb, s'obtiennent par

double décomposition entre des sels de plomb solubles ou non et des mélanges de bichromates alcalins et d'acide sulfurique ou de sulfates.

La présence du sulfate de plomb dans les chromes clairs, joue un rôle chimique encore mal défini, mais il est certain qu'elle a pour effet d'augmenter la stabilité de la couleur. Plus la proportion d'acide sulfurique employé est grande, et plus la nuance du jaune est claire.

La préparation des jaunes de chrome de nuance claire, correspondants à la formule $PbCrO^4 + PbSO^4$ peut s'effectuer de diverses façons [1]. Les propriétés physiques des produits obtenus varient avec le mode de formation. On peut indifféremment prendre :

	Ess. I	Ess. II	Ess. III	Ess. IV	Ess. V
Acétate de plomb $Pb(C^2H^3O^2)^2, 3H^2O$.	400	400	400	400	400
Bichromate de potasse. $K^2Cr^2O^7$.	73.75	73.75	73.75	73.75	73 75
Acide sulfurique SO^4H^2	49	—	—	—	—
Sulfate d'alumine $Al^2(SO^4)^3, 18H^2O$ . .	—	166.5	—	166 5	—
Sulfate de soude Na^2SO^4	—	—	71	—	71
Carbonate de soude CO^3Na^2	—	—	—	—	20.5

mais alors les chromes obtenus ont une nuance qui va

(1) Les conditions suivantes sont empruntées à M.-C.-O. Weber, *Dingler's polytechnisches Journal*, t. 279, p. 284. Voir à ce sujet, le *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1891, p. 1179.

en augmentant de l'essai I à l'essai V, c'est-à-dire au fur et à mesure que l'acidité décroît. Si dans les mêmes préparations on remplace l'acétate de plomb par le nitrate (en quantités équivalentes), les densités des couleurs obtenues augmenteront de l'essai I à l'essai V.

Il est évident que la teinte est d'autant plus claire que la quantité d'acide sulfurique mis en œuvre est plus considérable.

Dans la pratique, on emploie à la production des jaunes de chrome les sels de plomb suivants :

α les sels de plomb solubles ;
β la céruse ;
γ le chlorure basique de plomb ;
δ le sulfate de plomb.

La nature des procédés mis en œuvre, varie, au moins dans les détails, avec chaque fabricant. Ne pouvant les exposer tous, ce qui serait d'ailleurs sans intérêt, nous nous bornons à rappeler les formules suivantes empruntées à M. C. O. Weber.

α. AVEC LES SELS SOLUBLES DE PLOMB

1° *Avec l'acétate neutre de plomb*

On prend :

Acétate neutre de plomb.	100
Bichromate de potasse.	18
Acide sulfurique à 60° Baumé	12
Eau	1.000 litres

2° *Avec l'azotate de plomb* :

Dans ce procédé, le jaune obtenu est d'autant plus

dense que la liqueur au sein de laquelle il prend naissance est moins riche en acide azotique libre. Lorsqu'on cherche à produire des jaunes de chrome légers, les meilleures conditions sont celles qui donnent, après la réaction, une liqueur surnageante renfermant 1, 5 0/0 d'acide azotique libre.

Industriellement, on prend une quantité d'azotate de plomb équivalente à 100 d'acétate neutre de plomb, 18 de bichromate de potasse ou de soude, 6 de magnésie et 27 de sulfate d'alumine, on emploie environ 2.000 litres d'eau.

Le jaune formé correspond à peu près à la formule : $PbCrO^4$, $PbSO^4$

3° *Avec l'acétate basique de plomb*

On prendra, d'une part, la masse blanche d'acétate basique obtenue par l'action de 76 parties de litharge sur 42 d'acide acétique à 30 0/0 et d'autre part 21,5 de bichromate de potasse et 16,5 d'acide sulfurique. On devra employer à cet effet 2.000 à 3.000 litres d'eau.

Le produit obtenu aura l'aspect laineux. Pour avoir un jaune moins léger, il faut ajouter à l'acétate basique et avant la précipitation, du carbonate de soude. La formule précédente se modifie alors de la façon suivante :

Acétate basique de plomb	Litharge	76
	Acide acétique à 30 0/0 . .	42
Carbonate de soude calciné		10
Acide sulfurique		16,5
Sulfate d'alumine.		10
Bichromate de potasse ou de soude		21,5

Nota. – L'acétate basique doit être à l'état très divisé. L'emploi d'agitateurs mécaniques est nécessaire.

β. AVEC LA CÉRUSE

Pour arriver à produire la réaction cherchée, il faut transformer une partie de la céruse mise en œuvre en azotate ou acétate par addition d'acide azotique ou acétique. L'action du bichromate se porte d'abord sur l'azotate ou l'acétate, formé en régénérant l'acide qui décompose au fur et à mesure une nouvelle quantité de céruse en reproduisant un sel que le bichromate décompose à nouveau, mais il faut faire attention que cette quantité d'acide va en diminuant parce que le bichromate le sature peu à peu; quand on veut obtenir des jaunes variant du jaune citron soufre au citron. On doit éviter toute réaction alcaline et employer comme minimum une quantité d'acide azotique à 40° Baumé (densité 1,384) égale à 70 0/0 du bichromate employé.

On prendra :

Céruse	100
Acide azotique à 36° B	12
Bichromate	13
Sulfate d'alumine	10

ou bien encore :

Céruse	100
Acide azotique à 40° B	44
Bichromate	24
Sulfate d'alumine	20

On brasse avec des agitateurs mécaniques.

Ces deux jaunes couvrent à peu près de la même façon, mais celui qui est préparé suivant la seconde formule et qui revient à un prix plus élevé, est d'un jaune bien plus vif. Ici, comme dans le cas précédent, la céruse doit être employée à l'état très divisé.

γ. AVEC LE CHLORURE BASIQUE DE PLOMB

On agit exactement comme dans le cas précédent mais on remplace le sulfate d'alumine par l'acide sulfurique.

On prend :

Chlorure basique de plomb	100
Acide azotique à 40° B	44
Bichromate	24
Acide sulfurique à 66° B	8

δ. AVEC LE SULFATE DE PLOMB

Le sulfate de plomb non désséché, précipité de l'acétate basique, convient très bien pour faire les jaunes de chrome. On le met en suspension dans l'eau et on le traite par un chromate alcalin neutre. On emploie à cet effet le sulfate résidu des fabriques d'impression et de teinturerie. Le chromate neutre utilisé, est obtenu en saturant par des cristaux de soude (dépourvus de proportions notables de sulfate) les bichromates alcalins. Quand on cherche à produire le chromate correspondant à la formule $Pb CrO^4$, il convient d'éviter tout excès de chromate ; on y arrive aisément en laissant dans le produit un léger excès de sulfate de plomb.

Les jaunes obtenus par ce procédé sont plus ou moins intenses, suivant qu'on effectue plus ou moins complètement la réaction qui les produit et qui consiste à verser dans du sulfate de plomb très divisé, maintenu en suspension dans l'eau, du bichromate neutralisé par la soude ou simplement du bichromate. En prolongeant l'action, ou en faisant intervenir la chaleur, la réaction peut être presque complète. L'addition de certains acides organi-

ques (acétique, citrique, tartrique), ou de leurs sels ammoniacaux, influence heureusement la nature du produit final.

Voici 3 formules :

	I	II	III
Sulfate de plomb . . .	100	100	110
Bichromate	24	36	45
Carbonate de soude . .	8.75	13	16
Ammoniaque à 24 0/0 . .	1.00	1.5	2
Acide acétique à 30 0/0 .	5.00	7.5	10

Les 4 dernières substances sont dissoutes dans un même véhicule et ajoutées au sulfate.

CHROMES ORANGES

La transformation des chromes jaunes en chromes oranges, résulte de l'action des alcalis ou des carbonates alcalins sur ces derniers corps ; la couleur vire d'autant plus au rouge, que la quantité d'alcali utilisé a été plus considérable. La concentration de l'alcali a une grande importance.

Ainsi en faisant agir, à équivalents égaux, une solution de soude sur le chromate de plomb, de façon à avoir des quantités de produits exactement suffisantes pour produire la réaction,

$$2\ PbCrO^4 + 2\ NaOH = Pb\ (OH)_2\ CrO_4\ Pb + Na^2CrO_4$$

on remarque que :

Si la solution de soude est telle qu'elle renferme 0,6 0/0 d'hydrate de sodium (NaOH), il n'y a que 9,28 0/0 de chromate de plomb (CrO^4Pb) décomposé, tandis que si, dans les mêmes conditions la concentration de la solution sodique s'élève au point de renfermer 6 0/0 de soude, la

proportion de chromate de plomb décomposé, s'élève à 73,65, c'est-à-dire, au maximum généralement atteint dans la pratique.

Un excès d'alcali dissoudrait totalement le chromate basique de plomb et il ne resterait que du chromate alcalin et de l'oxyde de plomb en solution dans l'alcali.

Le défaut de cette méthode consiste en la perte d'acide chromique qu'il est impossible de retirer des liqueurs dans lesquelles il est dissous. Aussi a-t-on proposé d'utiliser ces eaux mères, qui contiennent des chromates alcalins, pour la neutralisation du bichromate de potasse destiné à être transformé en chromate neutre ou à servir à la préparation des couleurs à base de chrome.

En traitant les chromes jaunes clairs (mélanges de chromate et de sulfate de plomb CrO^4Pb, $PbSO^4$) par la soude, on produit des chromes orangés sans perdre d'acide chromique. Les formules suivantes montrent le mécanisme de cette réaction :

$$2\,(PbCrO^4, PbSO^4) + 2\,NaOH = Pb\,(OH)^2, CrO^4\,Pb + 2\,PbSO^4 + NaCrO^4$$

$$2\,(PbSO^4) + Na^2\,CrO^4 = Pb\,CrO^4, PbSO^4 + SO^4\,Na^2$$

$$PbCrO^4, PbSO^4 + 2\,NaOH = Pb\,CrO^4, Pb\,(OH)^2 + SO^4\,Na^2$$

Ce procédé n'est guère plus coûteux que le procédé direct ; il fournit des chromes oranges très denses et extraordinairement beaux.

Voici quelques formules pour obtenir ces orangés de chrome :

α. AVEC LES SELS SOLUBLES DE PLOMB

Acétate basique	Litharge	76
	Acide acétique à 30 0/0	42
Carbonate de soude calciné		10
Bichromate		21.5

On peut avoir recours à l'acétate de plomb plus ou moins basique, de formule $Pb(C^2H^3O^2)^2, n\,PbO$ n indiquant un nombre quelconque. On emploie des proportions correspondantes aux formules :

$$2Pb(C^2H^3O^2)^2, 4PbO + 3Na^2CrO^4 + 4H^2O =$$

$$3[PbCrO^4, Pb(OH)^2] + 4Na(C^2H^3O^2) + 2\,NaOH$$

$$2[Pb(C^2H^3O^2)^2, 2Pb(OH)^2] + 3\,Na^2CrO^4 =$$

$$3[PbCrO^4, Pb(OH)^2] + 4NaC^2H^3O^2 + 2\,NaOH$$

L'opération se fait à 80°. L'alcali libre qui se forme pendant cette réaction produit un très heureux effet.

Si l'on veut une nuance plus foncée, on chauffe à une température peu élevée avec du carbonate de soude ou de la soude caustique. On emploie, par exemple :

Acétate basique	Litharge	76
	Acide acétique à 30 0/0)	42
Bichromate		24
Carbonate de soude		15
Soude caustique pure (100 p. 0/0)		5

Il faut faire attention que plus il y a d'alcali, moins on doit chauffer, sans quoi on risque de détruire la couleur.

β. AVEC LA CÉRUSE

On prend, par exemple :

	I	II
Céruse	100	100
Acide azotique à 36° B	18	44
Bichromate	28	40
Soude caustique	8	4

On ajoute généralement la soude caustique au bichromate avant la précipitation. L'opération se fait entre 65 et 75°.

γ. AVEC LE CHLORURE DE PLOMB BASIQUE

On prend l'une des 2 formules :

	I	II
Chlorure de plomb basique	100	100
Acide nitrique à 40° Baumé	44	44
Bichromate	40	38
Carbonate de soude	16	14
Soude caustique	0	5

δ. AVEC LE SULFATE DE PLOMB

Suivant que la nuance à obtenir doit être ou plus ou moins rouge, on choisira dans les trois chromes jaunes préparés par les formules données précédemment, celui qui renferme ou moins ou plus de chrome.

Lorsque les jaunes produits doivent être vendus en pâte, il est indispensable de les passer au filtre-presse. Le séchage doit être fait à basse température dans des chambres à circulation d'air chaud.

JAUNE DE CHROME JONQUILLE

Préparation

On dissout 33 parties d'acétate de plomb dans 100 parties d'eau pure.

D'autre part, on fait une solution de 22 parties de carbonate de soude cristallisé dans 60 d'eau pure et l'on filtre. On verse peu à peu et en agitant continuellement, cette solution dans l'acétate de plomb. On laisse déposer le précipité formé, on siphone et on lave à froid complètement. On fait dissoudre 17 parties de chromate neutre de potasse (ou l'équivalent en bichromate de potasse saturé par la soude) dans 50 parties d'eau et on verse cette liqueur sur le carbonate de plomb en agitant constamment jusqu'à ce que le liquide surnageant soit incolore. On laisse déposer, on décante, on lave à plusieurs eaux, on presse et on met en pains cubiques.

JAUNE DE COLOGNE

Composition

C'est un mélange de sulfate de chaux, de sulfate et chromate de plomb, suivant M. Boutron, il renferme :

Sulfate de chaux.	60	parties
Sulfate de plomb.	15	—
Chromate de plomb.	25	—

Préparation

On prend soit du plâtre de mouleur, soit du sulfate de

chaux obtenu par précipitation, au moyen du sulfate de soude, du chlorure de calcium qui est un résidu de fabrication. Le sulfate de chaux simplement égoutté est mis en digestion avec une solution d'acétate ou d'azotate de plomb. Il se forme un mélange de sulfates de chaux et de plomb auquel on ajoute du chromate de potasse en brassant à plusieurs reprises.

Propriétés

Les jaunes de chrome couvrent bien et sont assez inaltérables à la lumière. Comme toutes les couleurs qui renferment du plomb, ils sont vénéneux et noircissent sous l'influence des émanations sulfureuses.

Usages

Les jaunes de chrome sont employés dans la peinture à l'huile, pour la carrosserie, les peintures en détrempe, les papiers peints, etc.

CHROMATES DE ZINC

Composition

Le chromate neutre de zinc n'est pas employé en peinture. On n'utilise que des chromates basiques ou des chromates doubles acides, sur la composition chimique desquels on n'est pas encore bien d'accord, mais qu'on peut en général représenter par les formules suivantes :

Chromate de zinc basique $(ZnCrO^4)^3 ZnO$

Chromate double acide $(ZnCrO^4)^3K^2Cr^2O^7$

M. Wagner a attribué la composition suivante à deux jaunes de fabrication allemande :

Acide chromique.	11.88	9.21
Oxyde de zinc.	45.78	61.4
Sulfate de baryte.	42·34	29.32

Un jaune anglais contenait :

Acide chromique.	14.94
Oxyde de zinc.	75.35
Acide carbonique	3.61
Eau	6.19

Généralités sur la fabrication des jaunes de zinc

Quel que soit le chromate à préparer, on commence par purifier le sel de zinc initial qui est ou du sulfate ou du chlorure, notamment dans le but d'en séparer le fer dont il est toujours souillé. On y peut arriver de deux façons :

A. On ajoute à la liqueur une quantité de permanganate de potasse suffisante pour peroxyder tout le fer qu'elle renferme. On porte ensuite à 80°, après avoir ajouté de l'oxyde de zinc ordinaire, et on maintient cette température pendant quelque temps en ayant soin d'agiter vivement. Il ne reste plus qu'à filtrer.

On sature d'autre part par 104^{kg},5 de cristaux de soude préalablement dissous, une solution de 110 kilogrammes de bichromate de potasse aussi pur que possible, et l'on clarifie la liqueur.

B. On fait passer dans la solution du sel de zinc un courant de chlore qui peroxyde le fer, on fait bouillir, on ajoute de l'oxyde de zinc pour en séparer le fer et enlever aussi le cuivre. L'opération réussit le mieux vers 80°.

CHROMATE BASIQUE DE ZINC [1]

Synonyme : Jaune bouton d'or.

A la solution renfermant le sel de zinc pur, on ajoute, pour 287 kilogrammes de sulfate de zinc cristallisé, une solution aqueuse de cristaux de soude renfermant autant de carbonate de soude qu'en contiennent 26^{kg},5 de carbonate de soude calciné. On mélange ensuite avec les 110 kilogrammes de bichromate saturés par les 104^{kg},5 de carbonate de soude. On brasse à plusieurs reprises, on laisse déposer, et l'on décante l'eau surnageant le précipité. Cette liqueur, assez fortement colorée est évaporée au tiers environ, puis saturée par 38^{kg},9 de cristaux de soude. Il se précipite une nouvelle quantité de chromate de zinc qu'on sépare par repos du liquide au sein duquel il a pris naissance. Ces eaux sont mises de côté et conservées.

Quant au précipité de jaune de zinc formé, il est lavé à l'eau de pluie ou de rivière en opérant par décantation. Il n'est pas prudent de recommencer cette opération à cause de l'état du précipité qui est très léger et floconneux. La bouillie de jaune est jetée sur des toiles tendues sur des cadres en bois; là, on la lave deux ou trois fois. On expose à l'air; quand la pâte est ferme on met en trochisques qu'on sèche à l'étuve.

Les eaux de lavage sont réunies aux liquides séparés des précipités et on les traite par l'un des deux procédés suivants :

A. On les évapore à sec et on calcine au rouge, on a

(1) Leclaire et Barruel.

ainsi une combinaison verte d'oxydes de chrome et de zinc (vert de Rinmann) qui peut être utilisée en peinture.

B. On soumet les liqueurs à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Il se forme par là un précipité d'oxyde de chrome et de sulfure de zinc qu'on lave. Par calcination, il donne une couleur verte très solide, utilisable en peinture.

On peut encore fabriquer le chromate basique de zinc en faisant bouillir ensemble une solution de 100 kilogrammes de bichromate de potasse dans 400 litres d'eau, et 50 kilogrammes de blanc de zinc de première qualité.

Les eaux mères précipitées par du sulfate de zinc saturé, donnent un jaune de nuance plus claire que le précédent.

JAUNE DE ZINC ACIDE

On prend 100 parties de blanc de zinc (oxyde de zinc pur) préalablement passé au tamis fin, on forme une pâte en y ajoutant de l'eau et l'on abandonne jusqu'au lendemain. On dilue avec beaucoup d'eau et on y verse très lentement une quantité d'acide sulfurique correspondant à 60 parties d'acide sulfurique à 66° Baumé et étendu de beaucoup d'eau, puis au bout de deux heures, une solution froide renfermant 100 parties de bichromate de potasse. Il est indispensable d'opérer sur des liqueurs froides. La masse doit être continuellement et vigoureusement brassée sans interruption jusqu'à précipitation complète du jaune, sans quoi le précipité est sablonneux. Cette agitation a une durée d'environ une heure. Le terme final de la réaction est atteint, lorsque la mousse jaune rouge qui a pris naissance et qui augmente rapidement, a viré au jaune serin par suite de la formation du composé $(Zn\,CrO^4)^3\,K^2\,Cr^2O^7$. On lave deux fois à l'eau et on dessèche.

On obtient par ce procédé d'excellents rendements. Les jaunes qu'il fournit sont plus tendres et moins coûteux que les précédents.

Propriétés

Les chromates de zinc dont le prix n'est pas supérieur aux jaunes de plomb, reviennent plus cher dans l'emploi, parce qu'ils ne possèdent pas, comme ceux-ci, une grande opacité, mais ils ont l'avantage d'être beaucoup moins influencés par la lumière et de n'être pas vénéneux ; en outre, l'hydrogène sulfuré ne les noircit pas.

Usages

La majeure partie des jaunes de zinc est mélangée aux bleus de Paris et transformée en verts de zinc.

CHROMATES DIVERS

Chromate de fer ou jaune sidérin

Composition

Le jaune sidérin est un chromate basique de fer.

Préparation

On précipite une solution aqueuse renfermant 433 parties de chlorure de fer cristallisé par une solution chaude et saturée de bichromate de potasse. Après une longue ébullition il se forme un précipité qu'on lave à grande eau.

Comme les rendements ne sont guère supérieurs au quart du poids de bichromate mis en œuvre, les eaux

mères et les liquides de lavage sont riches en chromates. On les utilise en les précipitant par un sel de plomb.

Usages

Mélangé aux divers bleus, il donne de jolis verts. Il convient très bien pour l'aquarelle, la peinture à l'huile et la peinture en détrempe.

CHROMATE DE BARYTE OU JAUNE D'OUTREMER

Composition

C'est un composé répondant à la formule CrO^4Ba.

Préparation

On précipite une solution renfermant 100 kilogrammes de chlorure de baryum exempt de fer, par 82 à 84 kilogrammes de chromate double neutre de potasse et de soude, jusqu'à ce que le produit ne provoque plus de précipité. On lave par décantation et on sèche à l'étuve.

Propriétés

C'est une couleur peu vénéneuse et très solide. Elle couvre bien.

Usages

Il sert pour composer les verts feuillages des fleurs artificielles, pour allonger différents jaunes et verts (à cause de sa grande densité). On l'utilise avec avantage pour papiers peints.

CHROMATE DE CHAUX

Composition

Il répond à la formule $CrO^4 Ca$.

Préparation

On l'obtient en mélangeant ensemble une solution de bichromate de potasse, préalablement transformée en chromate neutre par addition de carbonate de soude, et une solution de chlorure de calcium. Pendant le mélange, on agite constamment. Après repos, on décante, on lave à l'eau, on jette sur des toiles tendues et on fait sécher à l'étuve.

Propriétés

C'est une substance jaune claire dont la teinte est plus belle si l'opération a été faite à chaud. Elle ne noircit pas, mais elle couvre peu.

Usages

Il peut servir pour la peinture en détrempe et pour papiers peints. On l'associe souvent au jaune de chrome.

COULEURS JAUNES SULFURÉES

JAUNES DE CADMIUM

Composition

Les différents jaunes de cadmium purs sont chimique-

ment identiques mais ils diffèrent par leur état physique. Ils correspondent tous au sulfure représenté par la formule CdS. L'examen microscopique montre qu'aucun de ces produits n'a une structure cristalline.

Les jaunes de cadmium (jaunes brillants) que l'on trouve dans le commerce ont des couleurs variant du jaune de soufre au jaune orangé. Les conditions de formation industrielle qui permettent d'obtenir d'une part du sulfure jaune et d'autre part du sulfure rouge, constituent des secrets de fabrication et sont assez peu connus.

Toutefois, Follenius [1] et Georg Buchner [2] ont réuni un certain nombre d'observations très intéressantes sur ce sujet. On peut les résumer de la façon suivante :

1° Le passage d'un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une solution neutre de sulfate de cadmium, provoque tout d'abord un trouble jaune couleur de soufre, suivi de la formation d'un précipité jaune citron qui se dépose rapidement. Lorsque, de cette façon, il s'est séparé environ la moitié du métal dissous, il se forme à la surface du liquide une peau de sulfure de cadmium jaune foncé. Les parois du vase et le tube abducteur se recouvrent d'un sulfure tout à fait rouge. Le précipité, jusqu'alors citron, change de couleur, et son ensemble vire au jaune foncé teinté d'orangé. A la fin, tout le sulfure présente une nuance orangée parfois presque rouge. Souvent, au fond du vase, il se dépose un sulfure couleur cinabre, à texture cristalline. D'ailleurs la coloration du précipité formé est d'autant plus claire que sa densité est moindre.

2° Si la liqueur cademique est chaude, ou si on l'a préalablement acidulée, la nuance jaune n'est que passagère;

(1) Follenius, *Contribution à l'étude du cadmium, son dosage*, 1874.
(2) Buchner, *Chemischer Zeitung*, septembre 1887 et *Moniteur scientifique* de Quesneville 1891, p. 1173.

le sulfure formé présente dans son ensemble une teinte minium. La chose est facile à réaliser, puisque Follenius a montré que la précipitation du cadmium réussit encore au sein d'un liquide renfermant 14 p. 100 d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique de 1,12.

3° La nature de l'acide combiné au cadmium, n'est pas sans influence. Ainsi, une solution neutre de nitrate de cadmium donne un sulfure jaune avec une ombre de brun, tandis qu'une solution neutre de chlorure donne un précipité plus jaune et plus pur. Les sels à acides organiques donnent des jaunes orangés souvent brunâtres.

4° La nature du dissolvant influence la couleur du sulfure obtenu. C'est ainsi que le sulfure préparé en solution alcoolique est plus rouge qu'en liqueur aqueuse.

5° Les nuances les plus foncées sont obtenues en traitant par l'hydrogène sulfuré les composés insolubles dans l'eau, tels que le phosphate, l'oxalate, etc.

6° La modification jaune se transforme aisément, surtout à l'état naissant, en modification rouge, sous l'influence des acides étendus, des alcalis et de certains chlorures. La modification rouge traitée par les acides passe, avant de se dissoudre, à la modification jaune, mais le sulfure jaune ainsi obtenu repasse assez rapidement au rouge.

7° Si, au lieu de former le sulfure par l'action du gaz hydrogène sulfuré, on cherche à remplacer cet agent par un polysulfure alcalin, le produit obtenu, mélangé à l'huile, au lieu d'être stable comme le jaune de cadmium normal, se décolore complètement et rapidement à la lumière.

En n'employant pas d'huile de lin, la décoloration s'obtient également, mais d'une façon plus lente.

Cette action est due, suivant Buchner [1] à la présence

(1) Buchner, *Moniteur scientifique*, 1892.

du soufre libre ; aussi cet auteur conseille de n'associer le jaune de cadmium qu'aux couleurs ne renfermant pas de soufre libre. La calcination d'un sulfure contenant du soufre libre élimine cet élément, mais le produit obtenu est terne, sa couleur particulière est jaune foncé à reflets brunâtres.

Toutes les couleurs du cadmium, même les plus belles, ne sont que des mélanges de ces deux modifications jaunes et rouges.

Suivant M. Pinondel [1] les nuances foncées seraient obtenues par l'action de l'hydrogène sulfuré, tandis que les nuances claires sont produites par les monosulfures alcalins. Les variations de température exercent d'ailleurs une influence bien marquée sur la coloration du produit.

Propriétés

Ces couleurs, lorsqu'elles ont été préparées par l'hydrogène sulfuré, sont absolument stables à la lumière. Les substances liantes ou épaississantes usitées pour la peinture et l'aquarelle, normalement préparées, sont sans action sur elles. Lorsqu'elles sont à l'état pulvérulent, celles dont la nuance est le plus claire, sont aussi celles qui subissent le plus aisément le phénomène d'oxydation [2].

Usages

En raison de son prix élevé, cette couleur n'est guère

(1) Pinondel, *Moniteur scientifique* 1888.
(2) *Moniteur scientifique*, 1881 p. 959.

employée qu'en peinture d'art. Elle sert notamment à donner, avec les bleus, des verts très riches et très solides. On doit éviter de les mélanger avec les couleurs renfermant du plomb et particulièrement avec la céruse, parce que le soufre qu'elle renferme se porte sur le plomb en produisant du sulfure noir.

SULFURE D'ARSENIC

Synonymes : Orpiment, orpin, réalgar jaune, jaune de roi.

Composition

L'orpin est un trisulfure d'arsenic que l'on trouve dans la nature, tandis que le réalgar est un bisulfure d'arsenic : l'un est rouge, l'autre jaune. L'orpin renferme 60, 98 d'arsenic et 39, 02 de soufre.

Préparation

L'orpin artificiel s'obtient en chauffant dans un creuset recouvert d'un chapiteau, un mélange intime de 1 kilogramme de fleur de soufre et 2 kilogrammes d'acide arsénieux en poudre très fine. Le sulfure d'arsenic se condense dans le chapiteau. Il est généralement mélangé d'une petite quantité d'acide arsénieux. Les diverses couches n'ont pas une couleur identique ; elles varient du jaune au rouge On peut, pour le préparer, modifier les proportions de soufre et d'acide arsénieux.

On peut également le former en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux.

Il est aisé de préparer un jaune très clair et très brillant, par calcination du sulfate de baryte naturel avec du charbon, ce qui donne du sulfure de baryum qui, bouilli avec de l'eau et de l'orpin, fournit un sulfarsenite de baryum soluble que l'on sépare par filtration. En additionnant la liqueur d'acide sulfurique, on produit une double précipitation de sulfate de baryte et de sulfure d'arsenic insolubles qui se trouvent intimement mélangés.

Propriétés

L'orpin préparé par voie sèche est un produit toxique parce qu'il renferme des proportions variables d'acide arsénieux qui est extrêmement vénéneux. C'est une couleur peu solide, qui décompose un grand nombre d'oxydes métalliques, en formant des sulfures diversement colorés.

Usages

Ce produit peu employé en peinture, servait surtout autrefois aux mégissiers pour détacher la laine des peaux de moutons.

SULFURE D'ÉTAIN

Synonymes : or mussif, or mosaïque.

Composition.

C'est un bisulfure renfermant 35,37 de soufre pour 64,63 d'étain.

Préparation.

L'un des meilleurs procédés consiste à amalgamer 12 parties d'étain avec 6 parties de mercure, à broyer le mélange avec 7 parties de soufre en poudre et 6 parties de sel ammoniac également en poudre et à chauffer doucement au bain de sable dans un matras en verre résistant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches et que l'odeur d'hydrogène sulfuré ait tout à fait disparu. A ce moment, on élève la température au rouge obscur et on laisse refroidir. On peut plus simplement n'employer que : soufre, une partie; protoxyde d'étain, 2 parties ; mais alors la réussite de l'opération dépend surtout de la façon de chauffer (Lefort). Si la température est basse, le produit est jaune clair. A une température plus élevée, il est jaune foncé. Si l'on a trop chauffé, la teinte est grisâtre.

Propriétés.

C'est une couleur vénéneuse, médiocrement solide.

Usages.

L'or mussif est employé en peinture à l'huile pour imiter le ton et les reflets du bronze. Les doreurs sur bois l'utilisent.

JAUNES VÉGÉTAUX

JAUNE INDIEN

Composition chimique.

Le jaune indien est presque totalement composé par de l'acide euxanthique $C^{21}H^{18}O^{11}$ uni à la magnésie. Wagner qui a fait l'analyse d'un jaune indien de Paris l'a trouvé ainsi composé :

Matières minérales. . .	52,3	Magnésie	28 0/0
Matières organiques. . .	47,7	Alumine.	72 0/0
	1000		100

Préparation.

On ne sait rien sur le mode de préparation du jaune indien. La matière première, sur l'origine de laquelle on n'est pas bien d'accord, arrive en France sous forme de poires un peu plus grosses que le poing, d'un fort beau jaune, et recouvertes extérieurement d'une pellicule noire tirant au vert. Les fabricants épeluchent ces poires pour en retirer la substance noire. La matière colorante est écrasée et traitée par l'eau et l'ammoniaque. Après désagrégation, on tamise pour retenir les impuretés, on filtre et on sèche à une douce chaleur. M. Wagner a produit artificiellement du jaune indien de qualité inférieure en dissolvant :

Alun de potasse.	45	grammes
Sulfate de magnésie.	13	—
Chlorhydrate d'ammoniaque . . .	6	—

dans 250 c.c. d'eau et précipitant par addition d'acide euxanthique dissous dans le moins possible d'eau.

Propriétés.

C'est une fort belle couleur assez solide et inoffensive. Sa nuance jaune doré est chaude et transparente.

Usages.

En raison de son prix élevé, le jaune indien n'est guère employé que pour la peinture artistique à l'huile ou à l'eau.

GOMME-GUTTE

C'est une gomme résine que nous recevons du Cambodge en cylindres bruns. Elle paraît produite par des arbres appartenant à la famille des garcinia ou guttiers.

Cette couleur assez vénéneuse est très purgative. Elle trouve son emploi dans l'aquarelle.

LAQUES VÉGÉTALES

Composition

Elles résultent de la combinaison de principes colorés retirés du règne végétal (bois jaunes) avec un oxyde ou un sous-sel tel que ceux d'alumine.

Préparation

On commence par faire une solution aqueuse du principe colorant dans des proportions telles, que le liquide

provenant de l'épuisement de 1 kilogramme de matière n'occupe qu'un volume d'environ 12 litres et on filtre. On ajoute aux liquides clairs une proportion de sulfate d'alumine d'autant plus grande que le produit à fabriquer doit être plus pâle et on porte à l'ébullition pour faciliter la dissolution. Après refroidissement, on précipite l'alumine au sein de la liqueur, par addition ou de carbonate de soude ou de craie. Les eaux mères servent à extraire une nouvelle quantité de couleur et rentrent par conséquent dans le traitement. Quant au précipité, on le jette sur des toiles tendues sur des cadres.

Voici deux formules communiquées par M. Gatine :

STIL DE GRAIN DU COMMERCE

Graines d'Avignon.	250 gr.
Curcuma	250 —
Carthame	180 —

Faire bouillir avec 8 litres d'eau jusqu'à réduction à 6 litres et y dissoudre 125 grammes de sulfate d'alumine en poudre. Filtrer, laisser revenir vers 50° et verser peu à peu sur 1kg,500 de blanc de Paris. Agiter constamment.

JAUNE DE PERSE A LA GRAINE D'AVIGNON

Eau	8 parties
Alun	1 —
Blanc de craie.	1,5 à 2 parties
Solution aqueuse ayant bouilli 1 heure avec la graine d'Avignon	6 parties.

Comme pour les cas précédents, on fait une solution aqueuse renfermant le principe colorant et l'alun, que l'on précipite au moyen d'un lait de craie fine.

Propriétés

A part la laque de gaude, ces composés sont peu stables et ne doivent pas être employés pour les peintures d'art.

Usages

Ces couleurs ne sont guère employées que pour la peinture des décors de théâtre, les parquets et les papiers peints.

COULEURS BLEUES

BLEUS DE CUIVRE

CENDRES BLEUES

Synonymes : Bleu de montagne, bleu de chaux; bleu de cuivre.

Composition

C'est un mélange de carbonate et d'oxyde de cuivre, associés à du sulfate et du carbonate de chaux; il n'a pas une composition chimique bien définie.

Préparation.

On ne sait encore que vaguement le procédé employé par les Anglais pour fabriquer des cendres bleues dont la qualité est supérieure à celle des produits similaires préparés en France de la façon suivante :

A 240 litres d'une solution de sulfate de cuivre marquant 36° Baumé à chaud, on ajoute 180 litres d'une solution de chlorure de calcium pesant 40° Baumé. Il en résulte un précipité de sulfate de chaux et 680 litres d'une liqueur verte marquant 20° Baumé, à laquelle on ajoute 70 à 85 kilogrammes d'un lait de chaux renfermant le tiers de son poids de chaux caustique bien blanche. Cette addition provoque la formation d'un précipité. La liqueur surnageante ne doit bleuir que très faiblement quand on l'additionne d'ammoniaque. S'il en était autrement, il faudrait ajouter une nouvelle quantité de lait de chaux jusqu'à ce que ce résultat soit atteint.

Le précipité en pâte molle, verte, consiste en carbonate basique de cuivre. Après avoir déterminé par un essai de laboratoire la proportion d'eau que renferme la pâte verte, on en prend une quantité telle qu'elle contienne environ 3 kilogrammes de substance sèche; on y ajoute 1 kilogramme du lait de chaux précédent, on brasse vivement pendant quelques minutes jusqu'à obtention d'une teinte uniforme, on ajoute 0,7 litres de solution de potasse perlasse à 15° Baumé, on agite de nouveau et l'on broye *rapidement* au moulin. Pendant ce temps, on prépare une solution de 500 grammes de sulfate de cuivre dans 4 litres d'eau et une autre solution de 250 grammes de sel ammoniac dans 16 parties d'eau. On fait couler la pâte broyée dans un récipient en grès ou en verre, on y ajoute les solutions de sulfate de cuivre et de sel

ammoniac, on ferme hermétiquement et l'on secoue fortement; les vases sont ouverts après 4 ou 5 jours de repos, on en sépare le précipité qu'on lave plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que les liquides ne soient plus du tout alcalins et l'on met à égoutter. Quand on veut le faire sécher, il faut effectuer cette opération à l'ombre et à une douce chaleur. En augmentant les proportions de chaux on diminue l'intensité de la teinte et par conséquent la valeur du produit.

Propriétés.

Le bleu de montagne, lorsqu'il est formé de carbonate de cuivre naturel, est une substance riche de ton et assez fixe. Les produits artificiels ont moins de solidité, surtout ceux qu'on fabrique en France.

Usages.

Ce produit est utilisé dans la peinture des papiers de tenture. Il se prête mal à la peinture à l'huile et est peu fréquemment employé pour les décors.

BLEU PÉLIGOT

Synonymes : bleu de Brême, bleu d'oxyde de cuivre.

Ce bleu est un hydrate d'oxyde de cuivre que l'on prépare en grand, pour la peinture des décors, en précipitant le sulfate de cuivre par un lait de chaux en léger excès, et faisant digérer le précipité formé, avec de l'ammoniaque qui laisse indissous le sulfate de chaux. On précipite ensuite la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre par la soude. Le précipité renferme toujours une

petite quantité d'ammoniaque. Il a assez de stabilité pour qu'on puisse l'employer pour les papiers peints.

BLEUS DE FER

BLEUS DE PRUSSE

Composition

Le bleu de Prusse est un ferrocyanure ferrique, répondant à la formule $Fe^7Cy^{18} + 18H^2O$.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Pour bien rendre compte de cette fabrication, nous rappellerons que le fer en s'unissant aux acides, donne deux catégories de sels : les uns nommés sels au minimum ou protosels renferment, pour une même quantité de fer, une proportion d'acide inférieure à celle qui est contenue dans les autres, désignés sous le nom de sels au maximum ou persels.

L'addition d'une solution d'un persel de fer à une solution de ferrocyanure de potassium, engendre directement et immédiatement du bleu de Prusse, tandis que le mélange de solutions de protosel de fer et de cyanure jaune (ferrocyanure), provoque la formation d'un précipité blanc avide d'oxygène, qui devient bleu sous l'influence de cet élément.

Jusqu'à présent, on n'a pas obtenu de bons résultats industriels, en précipitant les solutions de ferrocyanure par les persels de fer, et tous les procédés actuellement employés, reposent sur la formation du précipité blanc qui résulte de l'union des protosels de fer et du cyanure

jaune, précipité blanc qu'on fait passer au bleu par l'un des moyens suivants, l'oxydation à l'air ne pouvant être employée économiquement, parce qu'elle cause une perte notable en ferrocyanure.

A. Par l'acide chromique

On dissout une partie de chromate rouge de potasse dans 10 fois son poids d'eau chaude. Après refroidissement, on ajoute 1,35 parties d'acide sulfurique ordinaire.

On porte la pâte blanche à l'ébullition et l'on y verse peu à peu la liqueur chromique, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la teinte maxima.

Ce procédé, qui donne d'excellents résultats n'est pas toujours applicable à cause de la difficulté qu'on éprouve à vendre le sous-produit consistant en alun de chrome.

B. Par le chlorure de chaux

Ce produit provoque une bonne oxydation, mais il a l'inconvénient de donner, avec le sulfate de fer, un précipité de sulfate de chaux. Il nous semble qu'on pourrait aisément faire disparaître cet inconvénient, en substituant au chlorure de chaux, la liqueur de Labarraque ; ou, plus économiquement en substituant, le chlorure ferreux au sulfate ferreux.

C. Par l'eau régale

Le précipité blanc doit, autant que possible, être séparé de l'eau au sein de laquelle il se trouve, et il est bon de le soustraire le plus possible à l'action de l'air.

D. Par le chlorate de potasse

L'oxydation s'effectue d'une façon satisfaisante, en ajoutant à l'ébullition une solution bouillante de chlorate de potasse au précipité blanc en suspension dans l'eau.

E. Par les persels de fer

L'action des solutions des persels de fer sur le précipité blanc s'effectue à l'ébullition ; elle donne d'excellents résultats. Pendant cette action, tandis que le bleu s'oxyde, le persel de fer est ramené à l'état de protosel.

Les exemples suivants, empruntés à la communication de M. Carl Otto Weber [1], montrent de quelle façon l'industrie applique ces procédés et à quels agents l'on doit recourir, suivant la nuance du bleu qu'on se propose d'obtenir.

BLEU D'ACIER

A. On dissout 100 kilogrammes de ferrocyanure de potassium dans 1.500 litres d'eau, on verse dans un bac d'une contenance de 4.000 litres et après avoir porté à l'ébullition, on ajoute 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique de densité 1,150 ; on maintient l'ébullition pendant une demi-heure par vapeur directe. On dissout d'autre part 65 kilogrammes de chlorure ferreux dans 500 litres d'eau, on porte au bouillon et on mélange les deux liqueurs en pleine ébullition.

B. On obtient un bleu un peu plus clair, en dissolvant séparément le ferrocyanure et le chlorure ferreux dans

(1) Weber, *Moniteur scientifique*, janvier 1893.

300 litres d'eau et en faisant arriver simultanément ces deux solutions dans un bac renfermant un mélange de 2.000 litres d'eau et 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique (D = 1,150) maintenu en pleine ébullition.

Qu'on ait employé le procédé A ou le procédé B, on continue l'ébullition pendant une demi-heure, on ajoute assez d'eau froide pour remplir le bac et on laisse reposer deux jours. Après quoi on décante l'eau claire et l'on ajoute au précipité blanc 25 kilogrammes d'acide chlorhydrique. On porte à l'ébullition par introduction directe de vapeur, de façon à remuer, et on ajoute lentement à la liqueur bouillante 12 kilogrammes de chlorate de potasse dissous dans 100 litres d'eau bouillante. On brasse constamment pendant 20 minutes environ, on remplit le bac avec de l'eau froide, on laisse déposer, on siphonne le liquide et on lave le précipité avec de l'eau froide jusqu'à cessation de toute réaction acide.

BLEU NUANCE INDIGO

On dissout séparément 100 kilogrammes de ferrocyanure de potassium, 90 kilogrammes de sulfate de fer cristallisé dans 500 litres d'eau. On additionne la dissolution de ferrocyanure de 25 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. et celle de sulfate de fer de 10 kilogrammes du même acide et de $1^{kg},5$ de sel d'étain dissous dans 20 litres d'eau. On fait couler ensemble ces deux liqueurs dans 2.000 litres d'eau maintenue à l'ébullition et on continue le bouillon pendant encore une demi-heure. On remplit le bac d'eau, on laisse déposer, on siphonne la liqueur et il reste un précipité blanc qu'on oxyde par l'acide nitrique.

On se sert à cet effet d'un récipient rectangulaire à angles arrondis (pour faciliter le brassage), ayant un fond dont les dimensions sont de 1 mètre sur 2, et une hauteur de 1 mètre. On le recouvre d'une seconde caisse renversée portant une ouverture allongée vers l'un des bords du bac, par laquelle s'effectuera le brassage au moyen d'un ringard en fer. Une seconde ouverture communiquant avec un canal en poterie est reliée à une cheminée ayant un fort tirage d'au moins 1.000 mètres cubes par heure, au moyen d'un giffard.

On place la pâte blanche dans ce bac et, par décantation, on en sépare soigneusement le plus d'eau possible, après quoi on introduit, par un conduit en plomb terminé extérieurement en entonnoir et débouchant au milieu de l'une des parois du bac, 50 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé. On remue constamment la masse pendant une demi-heure, puis on introduit par le même tuyau 32 kilogrammes d'acide nitrique à 40° Baumé. Après 10 à 20 minutes, le dégagement de vapeurs nitreuses se déclare souvent d'une façon tumultueuse. On continue l'agitation et, quand l'oxydation est achevée, on repasse le bleu dans le bac à précipitation où on le lave à fond.

Il est indispensable d'avoir un bon tirage, pour éviter les accidents souvent mortels qui peuvent résulter d'une installation défectueuse.

BLEU ROUGEÂTRE

On prépare de la même façon que précédemment le précipité blanc, on en sépare le plus d'eau possible, on l'additionne de 25 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° Baumé et on porte à l'ébullition vive, pendant laquelle on

ajoute 150 grammes de sulfate ferrique (mordant de fer) qu'on préparera de préférence soi-même.

Lorsque l'on emploie le chlorure de chaux pour oxyder le produit blanc, on peut appliquer la formule suivante :

On mélange 6 parties de sulfate ferreux et 6 parties de ferrocyanure de potassium, chaque sel étant préalablement dissous dans 15 parties d'eau. On ajoute ensuite en agitant continuellement 1 partie d'acide sulfurique concentré et 24 parties d'acide chlorhydrique fumant. Au bout de quelques heures, on verse avec ménagement et par petites portions, une dissolution clarifiée de chlorure de chaux. Après repos, on lave et on dessèche comme d'habitude. Le précipité renferme toujours une petite proportion de potasse (1).

Quel que soit le procédé adopté, la qualité de l'eau a une grande influence sur le produit final. Une mauvaise eau (notamment les eaux calcaires) peut enlever au bleu tout son feu et son éclat. Si donc on n'avait que de l'eau calcaire, il ne faudrait pas négliger de mettre au fond du bac, pour chaque nouvelle addition d'eau, 1 à 2 kilogrammes d'acide acétique à 30 pour 100.

Quand le bleu doit être mélangé à d'autres matières, on ajoute celles-ci au moment de la précipitation, notamment pour les sels d'alumine. Dans ce cas, on additionne le sulfate de fer d'une proportion d'alun variant de 13 à 50 pour 100. On peut, à la place d'alun, employer des quantités correspondantes de sulfate d'alumine.

Propriétés

Quand il est bien purifié, le bleu de Prusse se présente

(1) Wurtz, *Dictionnaire de chimie.*

masse d'un bleu foncé inodore, insipide, prenant des reflets cuivrés quand on le frotte. Il est impossible d'en séparer les 18 molécules d'eau qu'il renferme, sans lui faire subir une décomposition partielle. Il est soluble dans le tartrate d'ammoniaque, l'acide oxalique et les solutions alcooliques d'acide ferrocyanhydrique.

Sa teinte, bleue à la lumière solaire et à la lumière électrique, est verdâtre à la lumière du gaz. Il est transparent et son intensité colorante est telle que 1/200 de ce produit suffit pour azurer le blanc de céruse, et qu'il peut supporter jusqu'à 20 fois son poids de jaune de chrome en produisant du vert.

Il résiste mal à l'action de la lumière qui le décompose avec dégagement de cyanogène. Les alcalis l'altèrent profondément en le scindant en hydrate ferrique et ferrocyanure de potassium.

Broyé avec de l'huile, il produit une matière élastique qui se racornit, devient dure et presque impossible à utiliser. Employé en épaisseur, il donne de forts beaux noirs. Il n'est pas toxique.

Usages

Le bleu de Prusse est beaucoup employé pour la peinture à l'huile, l'aquarelle et les papiers peints. Les artistes feraient bien de rejeter l'emploi de cette couleur, chaude, il est vrai, mais peu solide.

BLEU MONTHIERS

Obtenu en sursaturant par l'ammoniaque une solution de protochlorure de fer, filtrant, et laissant tomber cette

liqueur dans du ferrocyanure de potassium. Le précipité blanc qui prend naissance est exposé à l'air et, quand il a acquis une teinte bleue, on le lave dans le *tartrate d'ammoniaque*. Le bleu est insoluble dans ce réactif qui enlève l'excès d'oxyde de fer.

Propriétés

Ce bleu est à la fois plus beau et plus fixe que le bleu de Prusse ordinaire, mais son prix de revient est plus élevé.

BLEU D'ANVERS

Cette couleur est un bleu de Prusse possédant une nuance particulière, résultant de la présence de corps étrangers aux bleus de Prusse. On l'obtient de la même façon que les bleus de Prusse ordinaires, mais on ajoute à la solution du sel de fer un mélange d'alun, de sulfate de magnésie et de sulfate de zinc ; ces derniers corps précipitent en blanc lorsqu'on fait l'addition du ferrocyanure. Les propriétés du bleu d'Anvers sont les mêmes que celles du bleu de Prusse.

BLEU D'ANTIMOINE

Ce prétendu bleu d'antimoine est un bleu de fer particulier, que l'on produit aisément en faisant bouillir, le précipité blanc qu'on obtient par addition d'acide chlorhydrique à une liqueur d'émétique (tartrate d'antimoine et de potasse), avec une solution de ferrocyanure de potassium, et lavant plusieurs fois à l'acide chlorhydrique.

Le même produit peut être obtenu par l'ébullition d'une

solution de ferrocyanure de potassium avec de l'acide chlorhydrique.

Propriétés

Cette belle couleur a les mêmes propriétés que le bleu de Prusse. Son mélange aux jaunes de chrome et de zinc produit de fort beaux verts comparables à celui de Schweinfurt.

Usages

Il a été utile aux fabricants de fleurs artificielles.

BLEU DE TURNBULL

Synonyme : bleu de Paris.

Composition

Le bleu de Turnbull est un ferricyanure ferreux répondant à la formule $(FeCy^{12}) Fe^3 + x H^2O$.

Préparation

On l'obtient en ajoutant peu à peu une solution chaude de ferricyanure de potassium (prussiate rouge), à une solution de chlorure ou de sulfate ferreux préalablement acidulée. On laisse digérer pendant quelque temps avec un excès de sel de fer, puis on lave à l'eau bouillante.

Propriétés

On ne peut lui soustraire son eau de combinaison sans

l'altérer. A l'état sec, il est plus beau que le bleu de Prusse. Lorsqu'on le frotte, il prend un aspect cuivré. Chauffé à l'air, il se transforme en un mélange d'oxyde ferrique et de bleu de Prusse :

$$\underbrace{6\,(Fe^5\,Cy^{12})}_{\text{Bleu de Turnbull}} + \underbrace{O^3}_{\text{Oxygène}} = \underbrace{Fe^2\,O^3}_{\text{Oxyde ferrique}} + \underbrace{Fe^7\,Cy^{18}}_{\text{Bleu de Prusse}}$$

Les alcalis le décomposent à chaud, avec production d'hydrate ferroso-ferrique et de prussiate jaune, ce dernier corps passant dans la liqueur. Cette réaction distingue le bleu de Turnbull du bleu de Prusse qui, dans les mêmes circonstances, donne de l'hydrate ferrique.

Usages

Il a les mêmes emplois que le bleu de Prusse, mais il lui est supérieur comme teinte.

BLEUS D'OUTREMER

Composition

Il n'existe peut-être pas un corps qui ait été l'objet d'autant de recherches que l'outremer et sur la nature duquel des opinions aussi foncièrement contradictoires aient été émises. Ceci tient probablement à la difficulté de se procurer l'outremer pur, attendu qu'on ne peut purifier cette substance ni par cristallisation ni par un procédé analogue. Le plus souvent il se trouve souillé par la présence d'autres corps provenant de réactions secondaires, et par la présence de silicates non combinés,

ainsi que d'un excès de soufre qu'il est facile d'enlever (Guignet), par un traitement soit au sulfure de carbone soit à la soude, sans altérer en rien la nuance du produit primordial.

Sans revenir ici sur les anciennes hypothèses ni sur celles qui ne sont pas en concordance avec les divers travaux, nous arrivons aux belles recherches d'Hoffmann. Malgré les ingénieuses méthodes d'analyse imaginées par cet auteur pour établir les formes sous lesquelles le soufre existe dans l'outremer, aucune hypothèse n'est sortie triomphante de la critique scientifique et le rôle joué par les divers éléments n'est pas encore bien déterminé (1).

La plupart des auteurs admettent cependant que la silice et l'alumine s'y trouvent combinées sous forme de silicate d'alumine, et l'on n'est pas éloigné de croire que la soude entre dans le groupement sous forme de silicate double.

Les expériences de Plicque semblent décisives à cet égard. Cet auteur est en effet parvenu à réaliser la synthèse de l'outremer en préparant d'abord le silico-aluminate de soude de Sainte-Claire Deville (action de l'aluminate de soude sur le silicate de soude) et soumettant ce corps pendant plusieurs jours à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, puis pendant 10 heures à l'influence d'un courant d'acide sulfureux.

L'analyse du produit a montré qu'il renfermait la silice, l'alumine et la soude dans les mêmes proportions que le silico-aluminate de soude.

(1) Voir à ce sujet *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1880, p. 303, 511, 523 et 1073 — 1881, p. 948 et 954 — 1882, p. 1139 — 1885, p. 642 — 1886, p. 81 — 1888, p. 790 et 1209 — 1890, p. 471 — 1891, p. 658 et 1190.

Mais les savants cessent d'être d'accord quand on aborde la question du soufre. Les uns comme Schutzenberger, Ritter et Hoffmann, se basant sur la présence des composés oxygénés du soufre, pensent que c'est sous la forme d'oxacide qu'il fait partie de la molécule d'outremer. A l'appui de cette façon de voir, on pourrait citer l'expérience de Plicque et les observations de Em. Guimet, qui rappelle que pendant la fabrication de l'outremer, la masse présente diverses colorations se reproduisant toujours de la même façon : brun, vert, bleu, violet, rose, blanc; que le produit blanc chauffé avec un corps réducteur reproduit, suivant la proportion de ce corps, le rose, le violet, le bleu, le vert ou le brun; d'où il conclut que les colorations sont le résultat d'oxydations successives et, comme confirmation, il signale l'action des acides qui, avec certains de ces composés (outremer brun et bleu) dégage de l'hydrogène sulfuré mêlé ou non à de l'acide sulfureux, tandis qu'il ne dégage avec les composés roses ou blancs que de l'acide sulfureux.

Les analyses d'Hoffmann (1) sont les premières qui présentent des garanties suffisantes. Elles montrent que la composition des bleus d'outremer de Marienberg est assez constante; le tableau ci-dessous donne 6 de ces analyses :

Analyses d'Hoffmann

	1	2	3	4	5	6
Na	17.05		17.30	17.16	17.14	17.3
Al	16.11	16.33	15.78	16.01	16.25	16.1
Si	18.00	18.24	18.06	18.11	18.33	18.2
S	8.04	8.36	8.18	8.05	8.42	8.4
O	40.80		40.68	40.67	39.86	40.0

(1) Hoffmann, d'après *Moniteur scientifique*, 1880, p. 1073 et suivantes.

Suivant cet auteur le soufre existe tant sous la forme de combinaisons oxygénées que sous celles de sulfure et dans la proportion $\frac{\text{soufre } (H^2S)}{\text{soufre S}} = \frac{1}{3}$. Hoffmann en conclut que la formule du bleu d'outremer est $4\,(Na^2Al^2Si^2O^8)\,Na^2S^4$.

D'autres auteurs admettent, au contraire, que le soufre existe dans la molécule sous forme de bisulfure et que la coloration bleue n'est que le fait de son existence. A l'appui de cette théorie, Heumann (1) signale qu'ayant traité par le chlore *et à l'abri de l'air*, de l'outremer vert, ne renfermant pas de composés oxygénés du soufre, il obtint de l'outremer bleu ; il en déduit que la présence des composés oxygénés du soufre n'est pas indispensable pour la production de la matière colorante bleue, proposition qui avait déjà été énoncée par Knapp. L'analyse de l'outremer ainsi obtenu, conduit le même auteur à penser que dans le bleu préparé à l'abri de l'air, le soufre existe à l'état de bisulfure ou de combinaison analogue. S'appuyant d'une part sur ce fait, qu'Hoffmann fait entrer le soufre total, dans sa formule, en le divisant dans les rapports trouvés entre le soufre de l'hydrogène sulfuré et le soufre *soufre*, en négligeant les combinaisons oxygénées, et d'autre part, tenant compte de la facilité de substitution dans l'outremer d'argent, des 2/3 d'argent par le sodium, cet auteur calcule tant avec les données de ses analyses, qu'avec celles publiées par Hoffmann, que les outremers bleus purs de bonne qualité présentent un rapport atomique :

$$M^{2,9}Al^{2,2-2,5}Si^{2,4-2,6}SO^{9-11}\,;$$

(1) Heumann, *Moniteur scientifique*, 1880 p. 1078.

et il croit pouvoir en conclure que leur formule probable est :

$$M^3Al^2Si^2SO^{8,4-8,7}$$

ce qui assignerait à l'outremer bleu la formule :

$$2(Na^2Al^2Si^2O^8)+Na^2S^2.$$

Quoi qu'il en soit, des expériences très remarquables dues à divers auteurs ont montré que :

1° On peut remplacer dans l'outremer le soufre par le sélénium et le tellure et obtenir ainsi de nouvelles couleurs dont quelques-unes sont assez jolies (Th. Morel).

2° La substitution des bases alcalines et alcalino-terreuses comme la chaux, la baryte, la magnésie, la lithine, à la soude de l'outremer, produit de nouveaux corps présentant toutes les réactions de l'outremer (E. Guimet, Heumann, Forcrand, Ballin).

3° La substitution d'un radical alcoolique au sodium, produit des outremers organiques qui peuvent être décomposés dans certaines conditions, en reproduisant l'outremer originel.

OUTREMER NATUREL

L'outremer naturel est retiré du lapis-lazuli, minéral rare qu'on trouve surtout en Prusse, en Chine et en Perse; il est généralement accompagné de pyrites. Pour l'extraire, on réduit le minéral en poudre fine après l'avoir étonné, puis on le mélange avec deux fois son poids d'un mastic fait avec de la résine, de la cire et de l'huile de lin. On a ainsi une pâte qu'on place dans un linge et que l'on pétrit sous l'eau. Par repos ces eaux laissent déposer le bleu. La première portion et les der-

nières sont de qualité inférieure. Les portions médianes, sont très belles.

OUTREMER ARTIFICIEL

En 1814 Tassart et Kuhlmann, observèrent la formation, dans leur four à soude, d'un produit bleu semblable à l'outremer; Guimet fut le premier qui, en 1828 publia le procédé de fabrication de ce corps qu'il préparait depuis deux années.

Préparation par le procédé dit indirect

On place un mélange intime de 100 parties de sel de glauber anhydre, de 100 parties d'argile et de 17 de charbon ou de résine, réduit en poudre, dans des creusets et on calcine pendant 6 heures environ. Il se produit ainsi de l'outremer vert que l'on transporte dans des baquets de fer et que l'on chauffe avec de la fleur de soufre jusqu'à ce que cette dernière prenne feu. On laisse alors la combustion s'opérer. Il se produit, par cette seconde opération, de l'outremer bleu qu'on lave, qu'on triture avec de l'eau et qu'on abandonne au repos.

Le dépôt n'offre pas une composition unique et sa couleur est d'autant plus claire que la poudre déposée est plus fine.

L'outremer ainsi obtenu (outremer sulfaté), se distingue par sa nuance pâle tirant presque au vert.

Ce mode de fabrication est employé dans les fabriques d'outremer d'Allemagne.

Préparation directe dans les fours à moufles

On place un mélange d'argile, de carbonate de soude,

de sulfate de soude, de soufre, de charbon de bois ou de résine, réduit en poudre, au fond d'un four à moufles et on le presse de façon qu'il présente une surface unie. On le recouvre ensuite de tuiles réfractaires et on remplit l'espace entre celles-ci, de mortier de plomb. Lorsque le four est chargé, on le maçonne de façon à ne laisser dans l'ouverture qu'un petit trou pour mesurer la température et prélever les échantillons. Pour cette dernière opération, un trou est pratiqué dans l'une des tuiles, fermé provisoirement par un bouchon en terre réfractaire. On chauffe le four, doucement d'abord, puis plus fortement ensuite, en le conduisant de manière à l'amener au rouge sombre au bout de huit à neuf heures et l'on maintient cette température pendant vingt-quatre heures; après quoi, on élève la température que l'on maintient au rouge clair jusqu'à la fin de l'opération. Le prélèvement des échantillons, s'effectue au moyen d'une cuiller en fer qu'on introduit par le trou ménagé dans la tuile recouvrant la masse, on la tourne et retourne, on place son contenu sur une tuile propre que l'on couvre rapidement d'une autre tuile, sur laquelle on place un autre échantillon qu'on ne couvre pas. Si le four a été suffisamment chauffé, l'échantillon couvert doit être d'un vert bleuâtre et non pas brun ou jaune, tandis que l'échantillon exposé à l'air doit présenter un bleu plus intense. On chauffe alors lentement pendant une heure, on coupe toute communication avec l'air extérieur, on laisse refroidir le four et on en retire le contenu, une magnifique masse bleue. dont la portion inférieure tire un peu au vert. On les sépare l'une de l'autre, cette dernière étant d'une qualité moindre, puis chacune d'elles est soumise au traitement suivant :

On broye au moulin et on fait bouillir plusieurs fois

pendant 10 ou 15 minutes en remuant avec des agitateurs mécaniques. Après repos, on soutire l'eau. Si la matière a été suffisamment lavée, elle se prend en une masse compacte. La portion inférieure du dépôt est généralement de mauvaise qualité et doit être séparée. La portion supérieure passe dans des moulins d'où la poudre tombe dans une grande cuve remplie d'eau où on l'abandonne au repos pendant 4 heures, afin de permettre aux particules les plus grossières de se rassembler au fond de la cuve. On soutire le liquide et on le fait passer successivement dans une série de cuves dans lesquelles on l'abandonne de plus en plus longtemps, parce que la poudre qui se dépose étant de plus en plus fine est d'autant plus longue pour gagner le fond ; elle met trois semaines dans la dernière cuve.

On dessèche les différents produits obtenus, on les tamise et on les livre au commerce.

La couleur produite est de bonne qualité.

Préparation directe dans les creusets

On mélange 100 parties d'argile, 90 parties de carbonate de soude anhydre, 110 parties de soufre, 20 parties de charbon de bois, on y ajoute une proportion variable de terre, suivant qu'on se propose d'obtenir un outremer riche ou pauvre en silice. On moud le tout et on l'introduit dans des creusets munis de couvercles plats fixés par des mortiers renfermant de l'argile; on sèche les creusets, on les introduit dans un four construit de façon à pouvoir en contenir un grand nombre, on chauffe le four au rouge clair pendant plusieurs heures, on le ferme hermétiquement et on le laisse refroidir pendant 4 ou 5 jours. La durée de la chauffe et la proportion d'air cir-

culant dans le four, varient avec une foule de circonstances et notamment avec l'état atmosphérique. La direction d'un four est une opération difficile que seule, l'expérience peut apprendre.

Après refroidissement on casse les creusets, on les vide, on en sépare, au moyen d'un couteau, les parties mal calcinées, on concasse la masse solide et on la place dans un tonneau. On la lave pour la débarrasser du sulfate de soude qu'elle renferme, et on la soumet à des dépôts successifs dans des cuves en opérant de la même façon que dans le procédé dit « dans les moufles. »

La dernière eau mettrait environ 6 mois à déposer la poudre d'outremer qu'elle renferme. Comme on dispose généralement d'emplacements insuffisants pour permettre de laisser déposer ce temps, on ajoute à ces liquides une petite quantité d'eau de chaux qui, rassemblant les particules d'outremer, permet de les séparer par filtration; mais cette dernière portion est de qualité bien inférieure aux autres sous le double point de vue de la couleur et de la force.

Les tamis employés sont à mailles étroites (100 au pouce carré). Les sortes supérieures doivent avoir une finesse telle qu'elles présentent au toucher la sensation d'un corps gras. Suivant la nuance commerciale que l'on se propose d'obtenir, on mélange, en proportions convenables, les divers dépôts formés.

Propriétés

Le bleu d'outremer est à la fois une couleur très riche et très solide, susceptible de s'allier à toutes les autres substances colorées sans les décomposer. Il résiste bien à l'action de la lumière, des alcalis, ainsi qu'à celle des

émanations sulfureuses ; mais il est très sensible à l'action des acides, et en particulier à celle des acides étendus. Soumis à une calcination modérée, il garde sa couleur après refroidissement, mais quand on le porte au rouge très vif (800 à 1000 degrés), il se décompose en produisant un verre incolore. Lorsque l'on examine la composition des divers outremers, on remarque que quand l'alumine diminue, le soufre augmente. A l'accroissement de la quantité de soufre correspond une amélioration de la teinte, mais au delà d'une certaine limite, cet élément n'agit plus ; il se transforme en produits d'oxydation (acide sulfureux qui se dégage ou sulfates que l'on retrouve dans la masse).

On a cru au début qu'il n'y avait pas identité absolue entre l'outremer naturel et l'outremer artificiel. Cette opinion était basée sur la croyance dans laquelle on était, que le lapis résistait beaucoup mieux que l'outremer artificiel à l'action des acides ; mais Th. Morel a réduit à néant cet argument, en montrant que la prétendue inégalité de résistance provenait de ce que le produit naturel était préservé en partie par une gangue siliceuse et en partie surtout par le dépôt siliceux qui se forme au début de l'attaque. Si l'on prend soin d'écraser avec une baguette de verre l'outremer naturel traité par un acide, on voit qu'il s'attaque aussi promptement que le produi artificiel.

Usages

Comme l'outremer était un produit naturel assez rare, le commerce ne le livrait autrefois qu'à un prix élevé qui limitait son emploi aux peintures d'art.

La fabrication de l'outremer artificiel, en diminuant

de beaucoup la valeur de ce produit a largement favorisé son emploi dans diverses branches d'industrie. C'est aujourd'hui un produit utilisé journellement en peinture à l'huile, dans la fabrication des papiers peints; on s'en sert également pour l'azurage des papiers. Le blanchissage en consomme des quantités considérables. Lorsqu'on le destine à cet usage, on lui donne la forme de petits blocs carrés ou oblongs, en le mélangeant avec du carbonate ou du bicarbonate de soude et une substance aglutinante quelconque. La fabrication des encres d'imprimerie, la peinture et l'impression des tissus en absorbent également beaucoup.

BLEUS DE COBALT

BLEU D'AZUR

Synonymes : Bleu de Smalt, bleu de Saxe, bleu de safre, bleu d'émail, bleu d'empois, verre de cobalt.

Composition

Il résulte des expériences de M. Ludwig que le bleu d'azur doit être envisagé comme un silicate double de potasse et de cobalt, renfermant des proportions variables d'oxydes métalliques et terreux (chaux, alumine, magnésie, oxydes de fer, de nickel, etc.)

Fabrication

On grille dans un four à réverbère du speiss (arseniure ou arsenio-sulfure de cobalt et de fer). On réduit le produit grillé en poudre fine, on le mélange avec du sable

siliceux étonné et pulvérisé et du carbonate de potasse, puis on fond le tout au creuset. Au rouge blanc, la masse étant devenue limpide, on l'écume pour en séparer le *fiel de verre* qui se trouve à la partie supérieure et l'on verse peu à peu la matière en fusion dans de l'eau, afin d'en faciliter le broyage qui s'effectue au moyen de meules horizontales. Il ne reste plus qu'à léviger pour classer les produits selon leur valeur commerciale.

Le bleu d'*Eschel* dont la nuance est plus riche et plus belle que la précédente, s'obtient par fusion d'un mélange de sable, de potasse et d'oxyde de cobalt.

Propriétés

Cette substance résiste fort bien à l'action des rayons lumineux, des acides, des alcalis, des émanations sulfureuses ainsi qu'à celle de la chaleur. Elle est inoffensive. Son prix est assez élevé.

Usages

Il est employé pour le papier, le linge et les étoffes, mais il ne fournit pas de résultats satisfaisants en peinture à l'huile.

BLEU THÉNARD

Composition

On pense généralement que le bleu Thénard est une combinaison d'alumine et d'oxyde de cobalt.

Préparation

Thénard l'obtient en précipitant une solution d'azotate

de cobalt par le phosphate de soude, et broyant le précipité lavé, jusqu'à parfaite homogénéité, avec de l'alumine récemment précipitée qu'on emploie, suivant la teinte à obtenir, dans la proportion de 1,5 à 8 parties. La masse desséchée est ensuite chauffée un peu au-dessus du rouge cerise, puis finalement broyée. Binder le prépare en mélangeant intimement l'alumine et l'oxyde de cobalt récemment précipités, séchant et calcinant ; il constitue alors l'outremer de Gahn.

Propriétés

Le bleu Thénard possède une belle teinte bleue qui résiste fort bien à l'action des divers agents. Broyé à l'huile, il couvre aussi bien que l'outremer.

Usages

Ce produit est aujourd'hui peu employé.

CŒRULEUM

Composition

Cette couleur est une combinaison d'acide stannique et d'oxyde de cobalt (probablement stannate de cobalt). Les produits commerciaux ont une composition assez variable.

Préparation

Il est probable qu'on obtient ce corps en lavant, séchant et calcinant le précipité bleuâtre qui se produit quand on ajoute une solution de stannate de potasse à un sel de cobalt.

Propriétés

La principale propriété de cette couleur est de ne pas paraître violette à la lumière, ce qui la distingue des autres couleurs à base de cobalt.

Usages

On l'emploie en peinture à l'huile et à l'aquarelle.

COULEURS ROUGES

COULEURS RENFERMANT DE L'ARSENIC

ARSÉNIATE DE COBALT

Synonyme : chaux métallique.

Composition

Il répond à la formule $As^2O^5(CoO)^3$.

Préparation

On chauffe jusqu'à fusion, dans un creuset en terre réfractaire, un mélange d'une partie de cobalt gris (arsenio sulfure de cobalt) et de deux parties de potasse, auquel on a ajouté une petite quantité de sable. Il se forme du sulfure de potassium qui, entraînant avec lui les impuretés métalliques, se rassemble à la partie supé-

rieure. En retirant ces scories, on trouve sous elle de l'arseniure blanc de cobalt. On le pulvérise et on le fond de nouveau avec de la potasse. Cette opération produit d'une part des scories bleues qu'on utilise pour fabriquer le smalt et d'autre part un culot d'arseniure de cobalt qu'on pulvérise et qu'on grille à l'air d'abord lentement puis fortement. Il ne reste plus qu'à pulvériser.

Propriétés

Cette couleur, peu connue en France, est très employée en Angleterre. Elle donne des teintes d'un fort beau rouge, très solides et peu coûteuses. Elle est toxique.

Usages

On l'emploie pour la peinture à l'huile.

COULEURS RENFERMANT DE L'ANTIMOINE

VERMILLON D'ANTIMOINE

Composition

Ce produit est un sulfure d'antimoine ne renfermant pas d'eau de combinaison mais seulement une petite quantité d'eau d'interposition.

Préparation

On prend du sulfure d'antimoine naturel et on le grille [1] à basse température. On absorbe l'acide sulfu-

(1) M. Kopp.

reux qui se dégage dans cette opération, en le faisant passer dans un lait de chaux qu'on transforme plus tard en hyposulfite que l'on emploie dans la fabrication.

La masse grillée, traitée par l'acide chlorhydrique concentré s'y dissout aisément en donnant du chlorure d'antimoine que l'on mélange à l'eau sans tenir compte du précipité qui se produit et que l'on dissipe par addition d'une suffisante quantité d'hyposulfite de soude ou de chaux. Les liqueurs sont chauffées au bain-marie jusqu'à 30 degrés. L'hyposulfite se décompose, précipitant du sulfure d'antimoine dont la couleur d'abord orangée, vire à l'écarlate. On chauffe jusqu'à 50-55° et on laisse refroidir lentement. On lave par décantation avec de l'eau renfermant 1/5 de son volume d'acide chlorhydrique puis à l'eau pure et on sèche à basse température. Les eaux mères, riches en acide sulfureux sont mélangées à du sulfure de calcium ; elles reproduisent de l'hyposulfite de chaux qui rentre en fabrication. Lorsque l'on a ainsi régénéré ces liquides une trentaine de fois, on ne peut plus les employer parce qu'ils sont devenus trop riches en chlorure de calcium.

Propriétés

Cette couleur résiste moyennement à l'action de la lumière; elle ne peut être mélangée aux produits ayant une réaction alcaline. Employée à l'eau elle manque d'éclat.

Usages

Comme son prix de revient est peu élevé, elle peut être employée dans la peinture à l'huile ordinaire.

COULEURS RENFERMANT DU MERCURE

VERMILLON

Composition

Le cinabre est le produit de l'union du soufre et du mercure dans des conditions particulières. Sa formule est HgS. Le cinabre réduit en poudre fine se nomme vermillon.

PRÉPARATION DU VERMILLON PAR VOIE SÈCHE

Les Hollandais ont tenu assez longtemps secret un procédé de fabrication du vermillon que M. Tuckert décrit de la façon suivante :

On mélange intimement 75 kilogrammes de fleur de soufre tamisée et 540 kilogrammes de mercure et on chauffe dans une grande chaudière de fer plate jusqu'à fusion. L'éthiops noir qui résulte de cette opération est cassé en petits morceaux après refroidissement. Après broyage, on le place dans des flacons de verre de 300 ou 400 grammes. Il ne reste plus qu'à le sublimer, ce qui s'exécute en chauffant au rouge sombre des vases en terre réfractaire. La matière projetée dans ces pots, s'enflamme par suite de la combustion d'une partie de l'excès de soufre qu'elle renferme ; quand l'opération est bien conduite, la flamme ne dépasse le pot que de 10 à 12 centimètres. Lorsqu'elle diminue, on recouvre la partie supérieure des pots avec une plaque de fer obturant bien et on continue à chauffer à la température voulue. On renouvelle la charge toutes les quatre heures pendant

trente-six heures en soulevant le couvercle. Il est bon de remuer fréquemment la masse avec des ringards en fer, afin d'accélérer la sublimation.

Après refroidissement, on casse les pots pour en retirer le cinabre qui s'est réuni à la partie supérieure et on broie finement à l'eau entre des meules ordinaires : de la conduite de la température, dépend la qualité du vermillon dont l'éclat est d'autant plus grand que son état de division est plus considérable. C'est pourquoi certains fabricants après avoir effectué le broyage, séparent les parties les plus fines par lévigation.

Les indications données sur la façon dont les Chinois fabriquent leur vermillon ne sont pas très concordantes ; le cinabre se prépare à Hong-Kong, de la façon suivante [1] :

On chauffe doucement dans une grande marmite de fonte mince, environ 14 livres anglaises de soufre et on y verse les 2/3 d'une bouteille à mercure [2]. Lorsque le soufre commence à fondre, on agite vigoureusement avec un ringard en fer jusqu'à ce que le contenu de la marmite ait pris l'apparence d'une poudre noirâtre ; à ce moment, on enlève le feu et on ajoute le dernier tiers de la bouteille de mercure en maintenant une bonne agitation et en refroidissant par l'addition d'une certaine quantité d'eau. La poudre noire ainsi obtenue contient encore du mercure non combiné, à côté d'un excès de soufre.

Cette poudre est mise dans une capsule de porcelaine hémisphérique; on la couvre avec des fragments de porcelaine, puis avec une deuxième capsule renversée sur

(1) *Moniteur scientifique*, 1883, p. 191.

(2) Une bouteille en renferme environ 75 livres.

la première, et mastiquée de façon à faire joint. Pour maintenir la capsule qui fait l'office de couvercle, on la recouvre d'une pierre assez lourde, on chauffe le tout assez fortement pendant 16 à 24 heures. Après refroidissement on trouve le cinabre adhérent aux fragments de porcelaine; on l'en sépare mécaniquement.

Le produit sublimé, broyé dans un mortier, puis mis en pâte avec de l'eau est passé à la meule; au sortir de la meule on chauffe légèrement pour le sécher, on l'écrase de nouveau et on le tamise.

La préparation du vermillon se fait aussi en Chine dans les conditions suivantes (1) :

Dans une poêle en fer on introduit 17 livres 1/3 de soufre exactement pesé, puis on y verse la moitié du contenu d'une bouteille de mercure qui en renferme 75 livres environ. La poêle est sur un fourneau portatif en terre chauffé avec du charbon de bois. Le soufre étant suffisamment fondu, on agite rapidement avec un ringard de manière à le mélanger avec le mercure, et on y ajoute lentement le reste de la bouteille renfermant le métal, tout en continuant à agiter jusqu'à ce que le mercure ait disparu. Alors, la poêle est retirée du feu; on y verse une petite quantité d'eau qu'on mêle rapidement au produit qui a pris une couleur rouge sang foncé et une structure demi-cristalline. La masse est ensuite réduite en poudre grossière dans un mortier. Cette poudre est chargée dans des poêles en fer, on recouvre de plusieurs plateaux épais en terre ou en porcelaine sur lesquels on renverse une autre poêle plus petite. L'espace laissé entre les bords des deux vases, dont le supérieur pénètre dans l'inférieur, est rem-

(1) *Chemical News*, 15 août 1884, d'après *Moniteur* 1884.

pli avec un mortier d'argile dans lequel on ménage plusieurs ouvertures pour laisser échapper les gaz, on chauffe intensivement pendant 18 heures. Au bout de 24 heures on laisse les feux s'éteindre. Après refroidissement on trouve le vermillon adhérent à la face inférieure de la pile des plateaux de porcelaine. On le détache au moyen de ciseaux. Quant au vermillon adhérent à la poêle renversée, il est de qualité inférieure ; on le détache par lavage et on le sublime à nouveau.

Le vermillon adhérant aux plateaux a une couleur rouge de sang et une texture cristalline. On le pulvérise au mortier d'abord puis à la meule avec un peu d'eau.

Le soir, on agite le vermillon ainsi préparé avec de l'alun ou avec une solution de colle faite dans la proportion d'une once par gallon puis on laisse déposer. Le lendemain on recueille la couche supérieure du vermillon, qui est de beaucoup la plus fine. Le reste est broyé à nouveau.

Le vermillon fin est agité avec de l'eau propre, on le laisse déposer jusqu'au lendemain, on le sépare du liquide puis on le laisse sécher à l'air libre enfin on le pulvérise et on le passe à travers des tamis de mousseline contenus dans des boîtes.

PRÉPARATION DU VERMILLON PAR VOIE HUMIDE

On a donné un grand nombre de procédés pour cette fabrication, mais les qualités du produit obtenu sont encore restées le fait de tours de main non dévoilés.

En général, la production du vermillon par voie humide est basée sur l'action de certains sulfures et notamment des polysulfures alcalins sur le mercure métallique.

Dans sa chimie des couleurs, Lefort indique les divers procédés proposés. Nous nous bornons à signaler les procédés chinois et Gauthier Bouchard.

Procédé chinois

On pulvérise ensemble le mercure et le soufre après les avoir mouillés avec une petite quantité de potasse caustique. Lorsque les deux substances sont bien mélangées, on ajoute de la potasse caustique en solution et on chauffe le tout sur un bain de sable en remuant constamment. On augmente lentement la température (la température de 50° est celle qui paraît donner les meilleurs résultats) et l'on continue jusqu'à ce que le mélange ayant acquis sa teinte la plus brillante, prenne une consistance gélatineuse, qui indique le terme final de l'opération. Il ne reste plus qu'à laver d'abord avec une solution aqueuse de soude caustique, puis à l'eau pure et enfin à faire sécher.

Le succès dépend de la façon de chauffer la lessive alcaline avec le soufre et le mercure.

Procédé Gauthier Bouchard

On commence par préparer du sulfhydrate d'ammoniaque en sursaturant d'hydrogène sulfuré l'ammoniaque concentrée du commerce. La liqueur est ensuite mise en digestion dans des bouteilles en grés avec du soufre pulvérisé qui, en se dissolvant, fournit un polysulfure dont la densité doit être de 1034. On l'additionne alors dans la bouteille même, de soufre pulvérisé et tamisé et de mercure aussi pur que possible, en employant 400 c. c. de solution, 200 grammes de soufre et 1 kilogramme de mercure. On ferme hermétiquement et solidement,

on agite mécaniquement pendant 7 heures et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques jours dans une étuve à 50 degrés. On débouche le vase et on en retire une masse pâteuse qu'on lave à l'eau tant qu'elle lui abandonne du sulfure alcalin.

On avive la couleur du produit et on augmente sa fixité en le lavant d'abord à l'acide azotique puis à l'eau pure jusqu'à disparition de réaction acide.

PRÉPARATION DU VERMILLON PAR ÉLECTROLYSE

On peut aussi préparer le cinabre par l'électricité (1). L'appareil employé à cet effet se compose d'une cuve à électrolyse en bois ayant un mètre de diamètre et deux de profondeur, sur les parois de laquelle sont fixées des plaques rondes de 15 centimètres de diamètre sur lesquelles on verse du mercure sur une hauteur de 1 centimètre. Ces plaques sont reliées au pôle positif tandis que le fond du vase où se trouve une lame de cuivre recouverte de fer galvanisé est réuni au pôle négatif.

On remplit le vase avec l'une des solutions suivantes :

I

Eau	100
Azotate d'ammoniaque	8
Azotate de soude	8

II

Eau	100
Azotate d'ammoniaque	8
Azotate de soude	8
Sulfure de sodium	8
Soufre	8

(1) *L'Electricien*, 1890 p. 25.

Si l'on emploie la première formule il faut installer à l'intérieur de la cuve un serpentin ouvert amenant d'une façon régulière de l'acide sulfurique. Un agitateur maintient le tout homogène. Dès qu'on interrompt le courant d'acide sulfurique, le sulfure de mercure se précipite.

Avec la seconde formule, on supprime l'emploi de l'acide sulfurique. Le cinabre obtenu est semblable à celui que l'on prépare avec le sulfure d'ammonium.

Propriétés

Le vermillon préparé par voie humide est infiniment supérieur au vermillon obtenu par voie sèche. C'est là un fait assez général dans la fabrication des couleurs.

Il arrive souvent que, sans raisons apparentes, les beaux vermillons noircissent peu à peu. Les vermillons se mêlent bien aux autres couleurs, sauf au blanc de plomb, mais, comme tous les sels de mercure, il sont très vénéneux.

Usages

Le vermillon est très employé dans l'aquarelle et la peinture à l'huile.

COULEURS ROUGES RENFERMANT DU PLOMB

MINIUM OU ROUGE DE SATURNE

Composition

Le minium, à l'état de pureté, est un plombate de

plomb (combinaison du bioxyde avec le protoxyde de plomb; il répond à la formule PbO^2, 2 PbO. Les diverses sortes commerciales ne présentent pas toujours cette composition parce qu'elles renferment souvent du protoxyde de plomb qui n'a pas été transformé en peroxyde. Généralement la nuance du minium varie avec la quantité de bioxyde qu'il renferme. Plus il y a de ce composé et plus la teinte du produit est belle.

FABRICATION DU MINIUM

La fabrication du minium a comme point de départ le massicot ou oxyde de plomb. La transformation s'effectue en soumettant cet oxyde à la double influence de la chaleur et de l'oxygène de l'air. Les procédés anglais et français qui servent à opérer cette transformation ne diffèrent que par les appareils. L'oxydation est réalisée de la façon suivante.

Opérations préliminaires. — Il faut d'abord réduire l'oxyde en poudre fine et en séparer le *son* ou plomb métallique qui a échappé à l'oxydation. A cet effet, on le broie avec de l'eau au moyen de meules volantes; un agitateur mécanique maintient constamment la poudre en suspension. Les parties les plus fines, qui ont le moins de tendance à se déposer passent sur une toile métallique où elles abandonnent le *son* et sont déversées, avec le liquide au sein duquel elles se trouvent, dans des récipients où elles sont abandonnées au repos. Leur densité élevée fait qu'elles se séparent aisément de la couche aqueuse.

On enlève cette eau que l'on reverse dans le moulin afin de servir à un nouveau broyage. Quant au plomb

non oxydé ainsi séparé, on l'emploie à la production du massicot.

La poudre de massicot ainsi purifiée est desséchée et transformée en minium par l'un des procédés suivants :

Procédé anglais

Le massicot est chauffé sur la sole plate d'un four à reverbère et soumis à l'action d'une quantité convenable d'air. Il est indispensable de bien ringarder la masse pour favoriser l'oxydation. Le chauffage doit être fait non pas au charbon de terre mais au moyen des générateurs à gaz.

Procédé français

Ce procédé employé à l'usine de Portillon est mis en pratique de la façon suivante :

Le massicot purifié comme nous l'avons dit est placé dans des caisses rectangulaires en tôle de fer, pouvant recevoir chacune environ 15 kilogrammes de matière. On place un certain nombre de ces caisses à l'étage supérieur du four qui produit le massicot; elles sont ainsi chauffées par la chaleur perdue de ce four. La durée de chauffe varie suivant la sorte commerciale à obtenir et que l'on désigne dans le commerce sous le nom de minium, un deux, trois..... six feux etc., Le contenu des caisses est réduit en poudre; cette poudre est soumise à l'action d'un ventilateur qui lance les particules les plus tenues dans un tuyau en tôle d'où elles tombent dans un réservoir. Un certain nombre de dispositions mécaniques permettent d'effectuer cette transformation sans danger pour les ouvriers chargés de la réaliser.

Propriétés

Le minium a une couleur rouge orangée qui noircit un peu sous l'influence de la lumière. Comme tous les composés du plomb, il est très vénéneux.

Usages

L'emploi du minium est très répandu tant dans la peinture des pièces de fer que pour la fabrication des papiers peints. Sous le nom de rouge de saturne, on l'utilise en peinture à l'huile et en aquarelle.

COULEURS RENFERMANT DU FER

SEXQUIOXYDE DE FER

Synonymes : Rouge d'Angleterre, colcotar, rouge de Prusse.

Préparation

La matière première est le sulfate ferreux. Comme ce corps renferme une forte proportion d'eau, on la lui fait perdre en le desséchant sur des plaques de fonte chaudes. La dessication est complète lorsque le sulfate de fer (vitriol vert) a perdu sa coloration verte et se présente sous l'aspect d'une poudre blanche. On le pulvérise et on l'introduit dans de grandes cornues en grès où on le chauffe au rouge. Cette calcination a pour effet de décomposer le sel de fer. Il se forme de l'acide sulfurique qui distille et que l'on recueille. Ce produit porte dans le commerce le nom d'acide sulfurique de Nordhausen; il se dégage

de l'acide sulfureux et finalement, on trouve dans la cornue une masse dure qu'on pulvérise et qu'on lave à grande eau pour en éliminer le sulfate non décomposé. On fait sécher, on pulvérise et l'on passe au tamis. Si l'on veut obtenir des poudres plus fines, l'on procède par lévigation.

Souvent, pour aviver la teinte obtenue, on opère une seconde calcination

Un autre procédé consiste à précipiter par le carbonate ou le bicarbonate de soude une solution d'un sel ferreux. On laisse le précipité s'oxyder à l'air, on lave à l'eau, on sèche et on calcine. Ce procédé réussit mieux à chaud. Le produit obtenu est de qualité supérieure.

Th. Terrel (1) obtient un oxyde de qualité supérieure en ajoutant à 10 parties de vitriol vert cristallisé 1 partie de soufre en nature ou à l'état de sulfure métallique. Le mélange est desséché dans des marmites plates ou sur des plaques de fonte. La poudre sèche qui en résulte est portée sur la sole préalablement rougie d'un four, analogue à ceux qui sont employés pour le grillage des pyrites en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. Un foyer ménagé au-dessous de la sole permet d'obtenir la température du rouge. Au bout de quelques minutes le soufre prend feu, l'acide sulfurique dissocié donne, au contact du soufre, de l'acide sulfureux et la totalité de ce gaz est envoyé dans des chambres de plomb où il sert à la fabrication de l'acide sulfurique. La réaction se passe à température relativement basse. Lorsqu'elle est terminée on chauffe au rouge pendant une heure ou une heure et demie. L'oxyde qu'on retire est d'une belle couleur rouge et ne renferme pas de sulfate de fer.

(1) Brevet du 14 juin 1884.

Propriétés

Selon la température à laquelle il a été calciné, le colcotar a une nuance variant du rouge plus ou moins orangé au rouge violacé. En mettant de côté les influences que les impuretés exercent sur la coloration du produit final, le colcotar est d'autant plus foncé de nuance qu'il a subi une température plus élevée. C'est une couleur absolument fixe, inoffensive, qu'on peut employer dans tous les cas. Il est susceptible de fournir, par son mélange avec le blanc, de jolis tons rosés.

ROUGE DE FER (1)

On mélange environ 25 parties de silice précipitée et 75 parties d'oxyde ferrique obtenu au moyen des scories silico-ferrugineuses, en pulvérisant d'abord la scorie, la traitant par l'acide sulfurique dans la proportion de 1 de celui-ci pour 3 de celle-là et chauffant au rouge. On peut économiser une portion notable d'acide sulfurique en calcinant d'abord la masse pulvérisée en présence d'un excès d'air.

La poudre rouge obtenue est mélangée à la silice dans les proportions indiquées plus haut.

OCRES ROUGES

Voyez Ocres, p. 98.

(1) *Moniteur scientifique* 1891, p. 222.

BOL D'ARMÉNIE

Synonymes : argile ocreux, bol oriental, bol rouge, terre de Lemnos.

Composition

Cette couleur, qui a une grande ressemblance physique avec l'ocre rouge, est composée d'argile, d'oxyde de fer, de silice, de chaux et de magnésie en proportions variables.

Préparation

On la retirait autrefois de la Perse et de l'Arménie. Aujourd'hui elle provient des environs de Blois, de Saumur, de Meudon, de la Bourgogne, etc.

On sépare les morceaux les plus rouges et les moins graveleux, on les concasse et on les abandonne 24 heures dans l'eau. On pétrit la masse à la main jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement divisée, on ajoute de l'eau, on agite et après quelques instants de repos, on soutire le liquide qu'on fait passer sur un tamis. Par repos, les liqueurs abandonnent la couleur qu'on fait sécher au soleil.

Propriétés

C'est une couleur très solide, non vénéneuse mais de nuance médiocre.

Usages

Elle est employée dans la peinture comme couleur d'application, mais sa consommation est assez restreinte.

LAQUES ET CARMIN DE GARANCE

LAQUES DE GARANCE

On peut les produire soit avec la garance, soit avec l'alizarine et la purpurine artificielles [1].

PRÉPARATION AVEC LA GARANCE NATURELLE

On épuise par l'eau la garance, afin d'en séparer les matières gommeuses sucrées et albuminoïdes, et on fait digérer à 50° avec une solution aqueuse d'alun renfermant environ 10 0/0 de ce sel. On laisse refroidir vers 35 ou 40° et on ajoute peu à peu, au liquide clair et en agitant, une solution de carbonate de soude renfermant une quantité de ce sel telle qu'elle puisse saturer les deux tiers de l'acide sulfurique qui entre dans la composition de l'alun. Cette addition fait virer la liqueur au rouge. On porte à l'ébullition ; il se précipite alors du sulfate basique d'alumine qui entraîne avec lui la matière colorante. La laque ainsi formée est lavée et séchée.

Persoz a proposé de substituer au carbonate de soude le sous acétate de plomb. On verse, dans la liqueur renfermant la matière colorante, une solution renfermant autant d'acétate de plomb solide que l'on a employé d'alun pour épuiser la couleur. Le liquide rouge est séparé par filtration du précipité de sulfate de plomb qui s'est formé. En portant à l'ébullition on détermine la précipitation d'une laque qui est supérieure à celle obtenue par le carbonate de soude.

[1] Voyez comme complément de ce chapitre, l'article de Carl Otto-Web r, *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1894, p. 185.

PRÉPARATION AVEC LA GARANCE ARTIFICIELLE

On emploie à cet effet et suivant la nuance cherchée, l'alizarine pour rouge ou l'alizarine pour violet. Ces deux produits sont livrés en pâte par le commerce et sont solubles dans les solutions d'alun.

On peut aussi modifier la nuance de la laque en ajoutant à l'alun du peroxyde de fer. Suivant la proportion de sel de fer, la laque obtenue est plus ou moins violette.

Enfin, des mélanges convenablement variés d'alizarine et de purpurine donnent diverses gammes de rouges.

Quelques fabricants prétendent qu'il est impossible d'obtenir d'aussi beaux produits avec l'alizarine et la purpurine artificielles qu'avec la garance naturelle.

Propriétés

Les laques de garance varient du rose clair au pourpre foncé ; elles ont une grande solidité et ne sont nullement vénéneuses.

Usages

Les laques de garance sont employées en peinture d'art, à l'huile et à l'eau et servent beaucoup pour la miniature.

CARMIN DE GARANCE

On sait peu de choses sur ce produit qui fut préparé dès 1816 par M. Bourgeois. Lefort donne, pour sa préparation, les indications suivantes :

On place, dans un lieu humide, de la garance d'Avignon

de belle qualité et on l'y abandonne jusqu'à commencement de fermentation *acide*. Après désagrégation, on verse dans quatre fois son poids d'acide sulfurique à 55° B. L'opération se fait dans un vase en plomb maintenu dans l'eau froide afin d'éviter une trop forte élévation de température et l'on prolonge le contact pendant trois heures après quoi on étend au moyen de 4 à 5 parties d'eau, on filtre à travers un lit de verre ou de plomb et on reçoit le liquide clair dans une très grande quantité d'eau pure. Le carmin se précipite; on le recueille sur un filtre de papier où on le lave, après quoi on le sèche.

Propriétés

Cette substance, intensivement colorée, résiste bien à l'action de la lumière et est parfaitement inoffensive; elle remplace avantageusement les produits de même nuance retirés de la cochenille.

Usages

On l'emploie principalement pour la miniature et dans les tableaux de chevalet.

LAQUES DE BOIS ROUGES

Composition

Tous ces bois doivent leur coloration à une matière particulière, la brésiline de Chevreul. Sa composition chimique est représentée par la formule : $C^{22}H^{20}O^{7}$ (Bolley).

Fabrication

En épuisant les divers bois rouges par l'eau bouillante on obtient une solution du colorant dans laquelle on verse [1] sous forme d'un filet de la grosseur d'une paille, et en agitant activement pendant cette affusion, de l'acide chlorhydrique préalablement étendu d'environ son volume d'eau. L'on arrête l'addition d'acide dès qu'un échantillon filtré, présente une coloration jaune décidée. On abandonne pendant quelques jours en remuant de demi-heure en demi-heure. On décante la liqueur claire, on la filtre et on l'utilise pour la fabrication des laques d'alumine.

Cette préparation fort simple consiste à délayer dans la couleur de l'alumine en gelée, en présence ou non de matières agglutinantes telles que : gélatine, amidon, lycopode, gomme adragante, et y ajoutant parfois des substances minérales. On peut aviver la couleur par l'alun ou la faire virer au violet par le savon.

Pour la préparation des laques d'étain, on fera bien de préparer soi-même le bichlorure d'étain, celui qu'on trouve dans le commerce n'étant pas toujours suffisamment pur. Le mélange des solutions de matière colorante et de bichlorure d'étain, provoque la formation d'un beau précipité rouge qu'on lave à l'eau neutre ou légèrement acide. On ajoute parfois au précipité une petite quantité de matières terreuses. Cette pratique a surtout lieu quand on doit le mettre en pâte.

On peut faire également des laques d'antimoine en précipitant la solution du colorant par le chlorure d'antimoine. Les proportions à employer varient suivant l'intensité du ton à obtenir.

(1) M. Habich.

Propriétés

Ces couleurs inoffensives, manquent de solidité et ne peuvent par conséquent pas être employées pour les peintures artistiques.

Usages

Les laques de bois rouges sont employées pour papiers peints, papiers de fantaisie et aussi pour la peinture en décors.

COULEURS A BASE DE COCHENILLE

CARMIN DE COCHENILLE

Composition

Les documents sur le carmin de cochenille étant très rares, quelques-uns même étant absolument fantaisistes, nous croyons devoir reproduire ici les parties essentielles du travail de C. Liebermann (1).

Le carmin commercial perd 17 0/0 d'eau à 100°. La substance sèche renferme 3,7 0/0 d'azote, probablement azote protéique et environ 0,25 d'azote ammoniacal.

Les matières protéiques peuvent aussi bien provenir de la cochenille elle-même que du blanc d'œuf et de la colle utilisés fréquemment dans la fabrication du carmin. Rien ne semble prouver que la matière colorante du carmin soit, comme l'ont prétendu quelques auteurs, un

(1) D'après *Moniteur scientifique*, 1885, p. 1264.

glucoside. La cendre du carmin est blanche, elle représente environ 8 0/0 du poids du produit sec; elle se compose de :

CuO	traces
SnO^2	0,67
Al^2O^3	43.09
CaO	44.85
MgO	1.02
Na^2O	3.23
K^2O	3.56
P^2O^5	3.20
	99.62

L'étain et les traces de cuivre que l'analyse décelle, proviennent vraisemblablement des vases dans lesquels s'est fait la décoction. L'acide phosphorique préexiste dans la cochenille dont les cendres sont composées pour 4/5 de phosphate de soude et de potasse. Le rôle joué par les phosphates alcalins dans le carmin de cochenille est assez obscur. En admettant que l'azote trouvé existe à l'état de substances protéiques renfermant 15 0/0 d'azote, le carmin de cochenille aurait une composition voisine de la suivante :

Eau	17
Matières protéiques	20
Cendres	7
Matière colorante	56
Cire	traces

Il en résulte que le carmin n'est pas une simple laque aluminique de la matière colorante, comme on l'a longtemps cru, mais une combinaison du pigment carminique avec l'alumine, la chaux et une substance protéique, fait qui accuse une analogie assez grande entre la com-

binaison carminique de la cochenille et celle qui résulte de l'union des laques aluminiques d'alizarine ou de purpurine avec les huiles tournantes employées pour la teinture en rouge turc. Cette analogie est encore mise plus en évidence si l'on se souvient des travaux de M. P. Schutzenberger et aussi de ceux de M. Rosenthiel qui ont montré que l'addition de craie concourt à la beauté et à la solidité du rouge turc, en adjoignant à l'alumine une quantité de chaux telle que le tissu en contienne dans les proportions $Al^2O^3 : 2CaO$ ou $2Al^2O^3 : 3CaO$. Or, dans le carmin, les alcalis et l'alumine s'y trouvent dans la même proportion que dans le rouge turc, que le calcul montre être : ($Al^2O^3 : CaO + MgO = 1 : 2$).

La matière colorante de la cochenille, jouit de propriétés acides. On lui a donné le nom d'acide carminique ou carmine. Elle est susceptible de cristalliser. Sa solution aqueuse est rouge vif.

Préparation (1).

La préparation du carmin est resté longtemps le secret de quelques fabricants et les nombreuses formules qu'on a données à ce sujet ne fournissent que des résultats médiocres et parfois nuls.

Elles reposent toutes sur l'action des solutions d'alun et ne diffèrent guère que par l'adjonction d'autres ingrédients tels que : sels alcalins, sels d'étain, tartre, etc. Nous nous bornons à décrire la méthode de Wood :

(1) Il est aujourd'hui démontré que la chaux doit entrer dans la composition des laques de cochenille. Les produits préparés par les procédés analogues à celui que nous décrivons, sont de qualité inférieure. Voyez à ce sujet le travail du Dr Carl Otto Weber, *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1894, p. 186.

Dans 30 litres d'eau, on fait dissoudre 250 grammes de carbonate de soude et 225 grammes d'acide citrique. On chauffe et quand la liqueur est à l'ébullition, on y ajoute 680 grammes de cochenille bien pulvérisée. On continue l'ébullition pendant une demi-heure environ. On filtre et on laisse reposer jusqu'à complet refroidissement. Le liquide clair est additionné de 260 grammes d'alun et soumis à une ébullition de cinq minutes. Après filtration, la liqueur limpide est abandonnée au repos pendant deux ou trois jours. On décante soigneusement le liquide surnageant le précipité qui s'est formé et qu'on lave à l'eau distillée froide. Il ne reste plus qu'à sécher avec précaution.

Propriétés

Le carmin est une couleur inoffensive résistant mal à l'action de la lumière.

Usages

Le carmin est employé pour la miniature, l'aquarelle, la confiserie, l'impression des tissus de coton, etc.

LAQUE CARMINÉE

Les belles qualités s'obtiennent avec des décoctions de cochenille neuve. Les qualités inférieures sont produites avec les eaux mères qui proviennent de la fabrication du carmin.

On fait bouillir, pendant vingt minutes, 20 parties de cochenille en poudre fine avec 10 parties de crème de tartre et 500 parties d'eau pure. On filtre ; au liquide

clair, on ajoute 300 parties d'alun et une très petite quantité de sel d'étain. On recueille le précipité qui se forme au bout de quelque temps et qui est la laque la plus belle. On sature les liquides séparés, par une quantité de carbonate de potasse dont on varie la proportion suivant la nuance à obtenir.

Si l'on opère avec les eaux mères provenant de la fabrication du carmin, on peut y délayer de l'alumine en gelée ou du sulfate basique d'alumine avec ou sans addition de chlorure d'étain. La couleur se fixe directement sur ces principes.

On obtient le même résultat en ajoutant aux liquides colorés, de l'alun, et portant à l'ébullition.

COULEURS BRUNES

BRUN VAN DYCK

On l'obtient en calcinant très fort, au point de fritter la masse, des ocres jaunes particulières qu'on trouve dans le midi. Il constitue une couleur extrêmement solide qu'on peut mélanger à toutes les autres.

BRUN DE PRUSSE

En calcinant à l'air du bleu de Prusse, on obtient un brun qui est un mélange intime de charbon et d'oxyde de fer et par conséquent une couleur fixe.

BRUN DE MANGANÈSE

C'est du peroxyde de manganèse (1) obtenu par précipitation du chlorure de manganèse avec le carbonate de soude et oxydation du précipité à l'aide de l'eau de javelle qu'on ajoute par petites portions. Cette couleur solide se mélange bien aux autres.

TERRE DE COLOGNE, TERRE DE CASSEL

C'est une matière brune (lignites) qu'on rencontre dans les environs de Cologne. On se contente de la délayer dans l'eau pour en séparer les matières étrangères.

BRUN D'ULMINE

Lorsque l'on fait agir la potasse caustique sur un certain nombre de substances organiques telles que l'alcool, les matières sucrées, amylacées, etc., on obtient une belle couleur brune qui, lavée à l'eau chlorhydrique, donne un produit solide, s'alliant bien aux autres couleurs et s'étendant facilement sous le pinceau. Afin que la couleur ne soit pas acide, on effectue un dernier lavage avec une très petite quantité d'ammoniaque.

BISTRE

On pulvérise et on sépare par lévigation les suies qui se déposent dans les cheminées où l'on brûle du bois et particulièrement du hêtre.

(1) Guignet, *Encyclopédie chimique* de Frémy.

BITUME

Il subit généralement une préparation destinée à le rendre siccatif. On peut, à cet effet, avoir recours à la composition suivante :

On chauffe à une douce chaleur 15 parties de térébenthine de Venise et on y ajoute peu à peu, 90 parties de gomme laque en écailles minces, en n'employant une nouvelle quantité de matière que lorsque celle qu'on vient d'ajouter est complètement dissoute. On incorpore ensuite de la même façon 60 parties d'asphalte. Pendant ce temps, on fait chauffer 240 parties d'huile de lin siccative et, quand elle est presque bouillante, on la mélange au bitume fondu, enfin, on ajoute, un peu avant le refroidissement, 30 parties de cire blanche. On verse sur une pierre et l'on broye à la mollette.

Propriétés

Le bitume est assez fixe à l'action de la lumière, on lui reproche de faire gercer la peinture et de couler.

Usages

Il n'est guère employé que dans la peinture artistique.

SÉPIA

Cette belle couleur est d'origine animale. Elle est secrétée par un céphalopode marin, la sèche (sépia officinalis). Aussitôt que l'animal vient d'être pêché, on extrait la poche qui renferme la substance colorée, et on la fait

sécher au soleil. La matière sèche est pulvérisée et broyée avec une solution concentrée de carbonate de potasse, après quoi l'on fait bouillir quelque temps. On sépare par filtration les substances insolubles et, dans la liqueur claire, on ajoute assez d'acide pour saturer la potasse. Il se précipite une couleur brune qui se rassemble par repos et qu'on lave par décantation. C'est une fort belle couleur très solide, employée seulement pour la peinture fine, notamment en aquarelle.

COULEURS VERTES

COULEURS VERTES PROPREMENT DITES

COULEURS VERTES RENFERMANT DU CUIVRE

VERT DE MITTIS

Synonymes : vert métis, vert de Vienne, vert de Kirchberger.

Composition

Cette couleur est à base d'arseniate de cuivre.

Fabrication

On prépare de l'arseniate de potasse en faisant bouillir de l'acide arsenieux avec de l'acide nitrique concentré,

filtrant et neutralisant par du carbonate de potasse. Le sel est purifié par cristallisation[1]. On dissout à chaud 20 parties de ce sel dans 80 à 100 parties d'eau pure, on chauffe à 90-100° et l'on verse peu à peu en agitant sans cesse dans une solution aqueuse de 20 parties de sulfate de cuivre[2] en ébullition. Il se précipite une poudre claire qu'on lave et qu'on sèche à l'étuve.

Propriétés

Cette couleur donne des résultats satisfaisants en application, mais elle est vénéneuse.

VERT DE SCHÉELE

Composition

Le vert de Schéele est un arséniate de cuivre plus ou moins basique. Quand il est neutre, il renferme pour 100, 55,56 d'acide arsénieux et 44,44 de bioxyde de cuivre.

Préparation

On dissout d'une part 1 kilogramme de sulfate de cuivre privé de fer et d'autre part 320 grammes d'acide arsénieux. On mélange ces deux solutions et l'on y verse peu à peu, en agitant après chaque addition, une solution de carbonate de potasse dont on continue les affusions

(1) Au lieu d'employer le carbonate de potasse, on emploie le plus souvent le carbonate de soude.

(2) Si au lieu de verser la solution d'arseniate dans le sel de cuivre, on versait la liqueur de cuivre dans l'arseniate, on obtiendrait une couleur bleue qu'on emploie comme cendre bleue.

jusqu'à ce que le précipité ait acquis son maximum d'intensité. Après repos, on siphone le liquide clair; le précipité, lavé à diverses reprises avec de l'eau chaude, est recueilli sur une tôle où il est égoutté. Après quoi on le sèche à douce température.

Propriétés

En augmentant les proportions de sel de cuivre, on forme un produit basique de nuance plus belle mais qui résiste moins à la lumière. Ces couleurs présentent d'ailleurs peu de solidité et sont vénéneuses.

Usages

La plus grande partie du vert de Schéele était consommée par l'industrie des papiers peints mais son emploi diminue de jour en jour, par suite de l'application du vert de Schweinfurt qui est plus solide.

VERT ANGLAIS

En ajoutant au vert de Schéele, quand il est en pâte, du sulfate de baryte ou de chaux délayé dans une petite quantité d'eau, on obtient un vert de nuance variable suivant les proportions d'ingrédients entrant dans le mélange. Il couvre bien mais n'est pas solide. Comme son prix de revient est peu élevé, on l'utilise pour les peintures communes à l'eau et à l'huile.

VERT DE SCHWEINFURT

Composition

Le vert de Schweinfurt est un mélange d'acétate et

d'arsenite de cuivre, dont la formule peut être représentée de la façon suivante : $(C^2H^3O^2)^2 Cu + As^2O^3 2CuO$.

Préparation

On doit s'attacher à avoir du sulfate de cuivre aussi pur que possible. Si ce produit renfermait même de petites quantités de fer, il conviendrait de l'en priver en agitant la solution de sulfate de cuivre avec une petite proportion de sous carbonate de cuivre en gelée, récemment précipité et encore humide. La solution se trouble, pâlit, puis prend une teinte rougeâtre. On abandonne au repos. Il s'en sépare une dissolution de sulfate de cuivre exempte de fer.

Que l'on opère avec du sulfate de cuivre primitivement pur ou avec du sulfate traité comme nous venons de l'indiquer, il faut, pour produire le vert de Schweinfurt, dissoudre dans une petite quantité d'eau chaude, 6 parties de sulfate de cuivre, et mélanger cette solution avec la liqueur que l'on obtient en faisant bouillir dans l'eau 6 parties d'acide arsénieux, avec 8 parties de carbonate de soude, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le mélange des solutions de cuivre et d'arsenite se fait en agitant constamment. Sans se préoccuper du précipité jaune verdâtre qui prend naissance, on ajoute au mélange assez d'acide acétique pour qu'il y en ait un excès sensible à l'odorat. Au bout de quelques heures, il se dépose spontanément une poudre cristalline d'un très beau vert tandis que la liqueur surnageante est complètement décolorée. Il ne reste plus qu'à laver la substance colorée à l'eau bouillante afin d'en extraire les dernières portions d'arsenite de potasse non combiné.

Cette couleur ne possède tout son éclat qu'autant

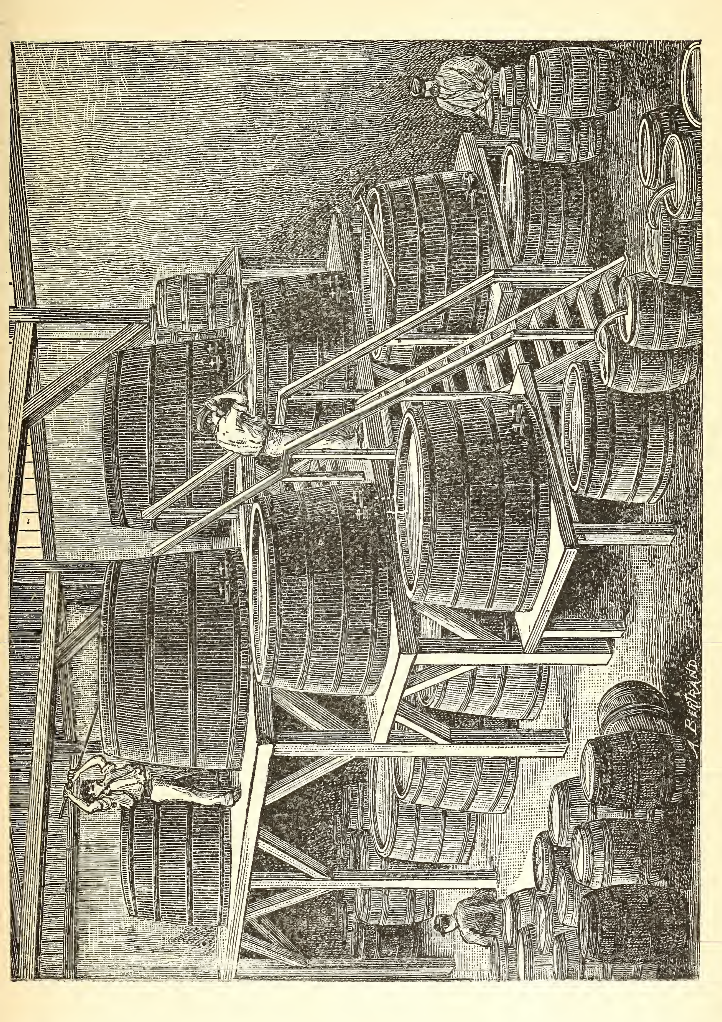


Fig. 15. — Fabrication du vert de Schweinfurt.

qu'elle est cristallisée. On devra chercher à produire des cristaux aussi déliés que possible, les gros cristaux donnant un produit grenu perdant beaucoup au broyage.

La figure 15 montre la disposition adoptée pour ce genre de fabrication. AA sont les cuves de préparation de l'arsenite alcalin ou de l'acéto arsenite alcalin.

B, sert à effectuer la dissolution du sel de cuivre.

En C, le mélange des deux solutions produit du vert qu'on laisse déposer et dont on sépare, par décantation, le liquide surnageant qui renferme un peu de cuivre; on le recueille dans les cuves DD pour le faire entrer dans une autre opération.

Le vert tombe dans les cuves EE où il est lavé à l'eau. Les eaux de lavage sont reçues en F,F,F.

Propriétés

Il possède une nuance aigue-marine qui résiste bien aux émanations sulfureuses ainsi qu'à l'action de la chaleur et de la lumière. Il est complètement soluble dans l'ammoniaque ; il l'est aussi, mais à des degrés différents dans les divers acides.

Usages

Il est très employé en peinture, ainsi que pour la fabrication des papiers colorés. L'industrie des papiers peints en consomme notablement. Il rend de grands services pour la peinture sous-marine car, étant toxique, il empêche les infusoires et autres mollusques de s'attacher aux cales des navires.

CENDRES VERTES

Composition

C'est un mélange d'arsenite de cuivre et de sulfate de chaux.

Préparation

On fait bouillir pendant deux heures dans une chaudière en fonte 1 kilogramme de chaux caustique en poudre fine, avec 2 kilogrammes d'acide arsenieux et 25 ou 30 litres d'eau. On laisse reposer et l'on verse dans cette liqueur encore chaude une solution renfermant 4 kilogrammes de sulfate de cuivre en ayant soin d'agiter constamment pendant cette addition. On recueille le précipité qu'on lave et qu'on sèche.

Propriétés

Cette couleur couvre peu ; elle est très vénéneuse et médiocrement solide.

Usages

Elle n'est employée qu'en peinture à l'eau.

VERT DE NEUWIED, VERT PICKEL

On dissout 8 kilogrammes de sulfate de cuivre dans l'eau chaude, on y ajoute une solution aqueuse renfermant $0^{kg},750$ d'acide arsenieux et l'on y verse peu à peu en agitant constamment, un lait de chaux renfermant 2 kilogrammes de chaux préalablement passée au tamis.

On lave à plusieurs reprises et on sèche le précipité vert qui a pris naissance.

VERT PAUL VÉRONÈSE

Cette couleur est un composé d'arsenic et de cuivre préparé par un procédé secret. Elle est fort belle et très vénéneuse. On ne l'emploie guère que pour la peinture d'art.

STANNATE DE CUIVRE

On l'obtient aisément en précipitant une solution de sulfate de cuivre par le stannate de soude. On lave complètement et on sèche le produit qui a une belle couleur verte.

LAQUE VERTE MINÉRALE

On la prépare en précipitant par le carbonate de soude une solution renfermant à la fois un sel de zinc et un sel de cuivre. Le précipité desséché est pulvérisé puis calciné dans des creusets. La masse est à nouveau pulvérisée. Elle fournit ainsi une couleur très solide qu'on emploie à la gouache et à l'huile.

VERDET CRISTALLISÉ

Synonymes : vert distillé, vert cristallisé, cristaux de Vénus, fleurs de vert de gris.

Composition

C'est un mélange de plusieurs acétates basiques de cuivre dont la nuance varie du vert bleu au vert franc.

Préparation

On le prépare, dans le midi, en mettant des plaques de cuivre en contact avec des marcs de vendange, puis abandonnant le tout pendant plusieurs semaines. Lorsque la fermentation acétique est terminée, on gratte les plaques pour en détacher la substance verte que l'on délaye dans l'eau. La bouillie est passée au tamis pour en séparer les débris de marcs et autres.

Propriétés

Le vert de gris constitue une substance vénéneuse, peu solide comme matière colorante, et légèrement soluble dans l'eau.

Usages

Son emploie diminue chaque jour. On l'utilisait surtout pour papiers peints et lavi de plans.

VERT DE BRUNSWICK

Ce nom est réservé à un oxychlorure de cuivre de couleur vert clair. On l'obtient en traitant les minerais de cuivre pauvres par l'acide chlorhydrique et faisant intervenir un agent oxydant tel que l'air ou l'acide nitrique.

VERT DE BRÊME

Composition

Le vert de Brême est un oxyde de cuivre hydraté.

Préparation

Il résulte d'un rapport de M. C.-G. Habich que ce produit peut aisément se fabriquer de la façon suivante : on introduit dans de grandes cuves ne renfermant pas de fer, 100 parties de cuivre, 60 de sel marin et 30 d'acide sulfurique étendu de 3 fois son volume d'eau. On obtient ainsi un sel basique nommé *oxyde* dans les fabriques. On fait sécher entièrement en agitant de temps en temps ce mélange humide afin d'oxyder tout le chlorure de cuivre, on prend 100 kilogrammes de la bouillie raffermie d'*oxyde*, on les mélange à 7 kilogrammes d'une solution concentrée de sulfate de cuivre, on ajoute 40 kilogrammes d'une lessive de soude caustique marquant de 32 à 36° Baumé et l'on agite vivement puis l'on verse dans 150 kilogrammes de soude caustique à 20° B. On lave très soigneusement, on passe au tamis puis on filtre; enfin on dessèche à basse température.

TERRES VERTES

TERRE DE VÉRONNE

C'est une argile particulière à composition complexe et variable. Les deux analyses suivantes sont dues l'une à Delesse, l'autre à G. Hurst [1].

(1) *Moniteur scientifique*, 1889, p. 935.

	Analyse de Hurst.	Analyse de Delesse.
Silice.	52.120	51.25
Alumine.	3.165	7.25
Oxyde de fer.	26.87	20.72
Magnésie	10.665	6.16
Soude		6.21
Protoxyde de manganèse.	trace	trace
Oxyde de calcium	2,065	
Eau combinée	3.650	4.49
Eau hygroscopique	1,450	

Préparation

On la livre soit à l'état brut, soit après qu'elle a subi le traitement général des ocres (Voyez ocre jaune.)

Propriétés

Elle est très solide et inoffensive.

Usages

On l'emploie en peinture à l'huile.

VERT DE MANGANÈSE

VERT DE CASSEL

Obtenu par la calcination d'un sel de manganèse à acide peu fixe, avec une substance inactive qui empêche la fusion de la masse. On prend par exemple :

I

Oxyde de manganèse.	14
Nitrate de baryte	80
Sulfate de baryte.	6

II

Azotate de manganèse.	24
Azotate de baryte	46
Sulfate de baryte.	30

Après broyage et tandis que la poudre est encore humide, on y ajoute 5 0/0 de substance agglutinante qui augmente la stabilité du produit.

VERT DE COBALT

Synonyme : Vert de Rinmann.

Composition

On peut le considérer comme un mélange de zincate et de protoxyde de cobalt.

Préparation

On dissout dans une minime quantité d'eau un sel de cobalt et l'on délaye dans la solution de l'oxyde de zinc de façon à obtenir une pâte molle que l'on fait sécher à l'étuve et que l'on calcine au rouge sombre ; lorsqu'on emploie le sulfate on prend :

Sulfate de cobalt pur et sec.	1 partie
Oxyde de zinc	5 —

Avec l'azotate on mélange :

Azotate de cobalt	1 partie
Oxyde de zinc	8 —

D'ailleurs les proportions varient suivant la nuance à obtenir. Quand on augmente la quantité de sel de nickel on fonce la couleur qui, lorsqu'on dépasse certaines proportions, devient noire et terne. Au contraire, en forçant les quantités d'oxyde de zinc, on éclaircit la teinte.

Propriétés

Le vert de Rinmann jouit de toutes les propriétés d'une bonne couleur.

Usages

Son prix de revient élevé en a jusqu'ici limité l'emploi.

VERTS D'OXYDE DE CHROME

Composition

Ce sont des sexquioxydes de chrome anhydres $Cr^2O(OH)^4$.

Préparation

Tous les procédés de fabrication partent des bichromates alcalins et font intervenir la chaleur. Voici les principaux :

1° On mélange, en égales proportions, du bichromate de potasse et de la fleur de soufre et l'on chauffe au rouge dans un creuset de terre fermé. Après refroidissement, on épuise par l'eau chaude qui élimine le sulfure et le sulfate de potasse.

2° On précipite une solution d'azotate de mercure,

aussi neutre que possible, par une solution de bichromate de potasse. On sèche à l'étuve le précipité orangé qui a pris naissance, puis après pulvérisation, on le calcine dans des cornues en grès munies d'un tube plongeant dans l'eau froide où le mercure distillé vient se rassembler. On trouve dans la cornue une poudre verte composée d'oxyde de chrome.

3° On chauffe au creuset un mélange de trois parties de chromate jaune et de 2 parties de sel ammoniac, puis on lave un certain nombre de fois à l'eau bouillante. Quand on veut augmenter la richesse de la teinte, on soumet le vert ainsi obtenu à une nouvelle calcination.

4° On chauffe à une haute température, dans des creusets en terre, un mélange de 4 parties de bichromate de potasse et de 1 partie de fécule de pommes de terre. On lave à l'eau bouillante pour séparer le carbonate et le chromate de potasse. On sèche, et on calcine à nouveau.

VERT GUIGNET

Synonymes : vert émeraude, vert permanent, vert solide.

Composition

Le vert Guignet est un sexquioxyde de chrome hydraté, répondant à la formule Cr^2O^3, $2H^2O$.

Préparation

On charge dans des moufles maintenues à 400°, un mélange préparé à sec de 1 partie de bichromate de potasse et de 3 parties d'acide borique raffiné. Quand la calcination est convenablement faite, il se produit une

sorte de gâteau boursoufflé par un vif dégagement d'oxygène. Tandis que la matière est encore rouge, on la jette dans l'eau froide pour « l'étonner » et on la lave à diverses reprises à l'eau bouillante qui enlève du borate de potasse et une petite quantité de chromate qui a échappé à la réaction.

Les eaux mères traitées par l'acide chlorhydrique reproduisent une grande partie d'acide borique qui rentre dans le traitement. On peut remplacer le bichromate de potasse par le bichromate de soude mais alors la teinte obtenue est plus claire qu'avec le bichromate de potasse.

Propriétés

Cette couleur est inaltérable, inoffensive et riche de ton. Elle se mêle fort bien aux autres pigments colorés.

Usages

Les imprimeurs sur tissus, les fabricants de fleurs artificielles et les artistes consomment une grande quantité de ce produit que l'on emploie aussi pour colorer les savons de toilette.

VERTS DE CHROME

VERT SCHNITZER

Composition

Ce vert est un phosphate ou un métaphosphate de chrome.

Préparation

Après avoir pulvérisé 15 parties de bichromate de po-

tasse, on les fait fondre dans leur eau de cristallisation et l'on y dissout un mélange de 36 parties de phosphate de soude cristallisé et de 6 parties d'acide tartrique. Ces six parties d'acide tartrique peuvent être remplacées par 14 parties de sel de seignette. Il se produit une vive effervescence et la couleur passe au jaune vert. Il reste finalement un corps brun poreux, auquel on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré en quantité telle, que la couleur ne soit que mouillée par lui; enfin, on lave à l'eau bouillante qui enlève à la fois l'acide et les sels alcalins solubles. Il reste une belle couleur verte dont les propriétés sont identiques à celles du vert Guignet. (Voyez page 203.)

VERT ARNAUDOU

Composition

C'est un phosphate basique d'oxyde de chrome hydraté.

Préparation

On chauffe à une température qui ne doit pas dépasser 200°, un mélange de 149 parties de bichromate de potasse et de 128 parties de phosphate d'ammoniaque cristallisé. On épuise à l'eau bouillante de façon à séparer le phosphate de potasse qui a pris naissance et il reste un produit vert qu'on peut utiliser comme couleur.

M. Guignet a obtenu un vert très vif en traitant de la même façon un mélange de bichromate de potasse et de phosphate acide de chaux.

OUTREMER VERT

Nous avons vu que pendant la fabrication de l'outre-

mer bleu, il se produisait de l'outremer vert dont la composition est très sensiblement la même. Cette couleur possède les mêmes propriétés que le bleu d'outremer.

COULEUR VERTE RENFERMANT DU TITANE

VERT DE TITANE

M. Elsner a proposé l'emploi d'une couleur verte qui est un ferrocyanure de titane obtenu en ajoutant à une solution chlorhydrique d'acide titanique, du ferrocyanure de potassium et portant à l'ébullition. Le précipité vert qui en résulte est lavé à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique puis desséché à *basse* température, la combinaison se détruisant à 100°. Cette couleur dont le prix de revient est élevé, ne paraît pas être très stable.

VERTS VÉGÉTAUX

VERT DE VESSIE

On le prépare avec les baies du nerprun purgatif (Rhamnus catharticus) connu aussi sous le nom de noirprun, broc-épine, etc.

Elles doivent être choisies à un degré convenable de maturité, car si elles sont trop vertes elles ne donnent que du jaune, tandis que si elles sont trop mûres, on ne peut en extraire qu'une couleur rouge.

On épuise ces baies par de l'eau tiède employée à diverses reprises, en ayant soin d'exprimer les marcs. Les solutions aqueuses sont évaporées au bain-marie. Pendant l'évaporation il faut agiter constamment. On produit ainsi un extrait auquel on ajoute 6, 5 0/0 en poids,

d'alun de potasse préalablement dissous dans l'eau. On mêle bien et on termine l'évaporation au bain-marie, jusqu'à ce que l'extrait devienne solide par refroidissement. On l'introduit alors dans des vessies de porc bien nettoyées qu'on suspend dans un endroit sec où la dessication s'achève.

Propriétés

C'est un extrait facilement soluble dans l'eau à laquelle il communique une jolie couleur vert feuille qui est peu solide.

Usages

On ne l'emploie guère que pour la coloration des papiers de luxe et les enluminages.

COULEURS VERTES PAR MÉLANGES

Synonymes : Cinabre vert, vert Milori, etc.

VERTS DE CHROME

Considérations générales

Comme chacun le sait, les mélanges de jaune et de bleu fournissent des verts dont la nuance varie non seulement avec la nature et les proportions des composants, mais aussi avec le procédé adopté pour faire le mélange. Les jaunes de chrome et le bleu de prusse sont particulièrement employés à la préparation de ces pigments colorés qui constituent à eux seuls une industrie très importante. La couleur et la qualité des subtances obtenues dépend aussi de la nature du jaune de chrome et du

bleu de prusse mis en œuvre. A l'article bleu, nous avons indiqué les conditions générales de formation de ces produits et nous avons exposé quelques procédés permettant d'obtenir un certain nombre de teintes bleues ; nous n'y reviendrons pas. Nous rappellerons seulement que plus les bleus employés sont violacés ou rougeâtres, et plus ils sont avantageux pour la fabrication des verts chromés, tandis que les bleus tirant à l'outremer sont tout désignés pour la préparation des verts de zinc. Les jaunes de chrome doivent, lorsqu'ils sont destinés à fabriquer les verts, présenter certaines qualités, desquelles dépend la valeur du produit final.

Tous ceux qui se sont occupés de couleur, savent depuis longtemps que les jaunes de chrome à nuance jaune ou citron sont les seuls capables d'engendrer des verts mélangés ayant du feu et de l'éclat. Ces produits peuvent d'ailleurs être plus ou moins purs et avoir par eux-mêmes une nuance plus ou moins franche sans que ces circonstances concourent à déprécier le vert qu'ils engendreront. Au contraire, tout jaune teinté d'orange doit être rejeté quand on se propose d'obtenir des verts brillants, leur emploi devant être réservé pour la préparation d'autres couleurs telles que certains verts mousse, etc.

Le chromate de plomb pur $PbCrO^4$, ayant, comme nous l'avons vu, une nuance plus ou moins orangée qui parfois s'exagère, ne peut convenir pour une semblable fabrication, si bien que c'est seulement aux jaunes mélangés de sulfate de plomb, par précipitation, que l'on peut avoir recours et l'expérience a montré que les jaunes les plus aptes à produire de beaux verts sont ceux dont la composition varie entre les deux formules extrêmes $(PbCrO^4)^2 PbSO^4$ et $PbCrO^4 (PbSO^4)^2$ mais comme la propriété couvrante varie en raison inverse de la quantité de sulfate

de plomb, on préfère généralement employer les jaunes qui répondent à la première de ces formules. On a longtemps cherché le moyen de mettre en œuvre des jaunes ne renfermant pas de sulfate de plomb et ce n'est guère que depuis dix ans qu'on est arrivé à produire un jaune de chrome pur susceptible de donner avec les bleus de fer, des verts d'une nuance remarquable et d'une solidité particulière. C'est un produit terne, teinté de vert n'offrant aucune tendance à « tourner ». On l'obtient en dissolvant vingt kilogrammes de bichromate de potasse dans 60 litres d'eau bouillante et en ajoutant à l'ébullition 2 kilogrammes d'acide citrique cristallisé. La nuance vire au brun olive noirâtre et il se produit un dégagement tumultueux d'acide carbonique. Lorsque celui-ci est terminé, on étend la liqueur de trois à quatre fois son volume d'eau froide et on coule dans une liqueur froide composée de 56 kilogrammes d'acétate de plomb et 1000 litres d'eau. Carl. Otto Weber (1) dans sa belle étude sur les pigments chromés, étude à laquelle nous avons emprunté certaines considérations, a montré que la stabilité des jaunes citriques n'est pas due au mode spécial de fabrication mais uniquement à la présence de l'acide citrique qui a échappé à l'oxydation et qui se retrouve dans le jaune sous forme de citrate de plomb, que cette stabilité est le résultat de la présence d'un sel de plomb à acide oxydable, insoluble dans les liquides au sein desquels s'effectue la précipitation du jaune et que les conditions à observer pour produire des jaunes ne *tournant* pas, sont :

1° Production du jaune en présence d'un excès de sel de plomb;

(1) *Moniteur scientifique*, janvier 1893, p. 27.

2° Formation simultanée d'un chromate de plomb et d'un sel de plomb à acide oxydable ; ce sel devant être insoluble dans la liqueur acide résultant de la double décomposition.

Lorsque l'on utilise un sel de plomb, dont l'acide libre est capable de dissoudre le sel de plomb de l'acide oxydable, il faut avoir recours au chromate neutre et employer l'acide oxydable sous forme de sels alcalins, si bien que la préparation des jaunes fixes peut être obtenue :

1° En ajoutant simplement de l'acide citrique à la solution de chromate au moment de la précipitation par les sels de plomb.

2° Par substitution à l'acide citrique d'acides organiques ou inorganiques oxydables, pourvu que ces acides ne soient pas oxydés immédiatement et à froid par le chromate. En employant à cet effet le ferrocyanure de sodium ou de potassium, on introduit un acide oxydable possédant la précieuse propriété de permettre la substitution de l'azotate à l'acétate de plomb sans imposer l'observation de précautions spéciales. Il est bien entendu que ces couleurs ne sauraient être utilisées comme jaunes et qu'on doit uniquement les destiner à la préparation des verts.

I. *Préparation des verts par mélange des pâtes de bleu et de jaune*

Les jaunes qu'on utilise sont préparés en Autriche au moyen de :

Acétate de plomb.	26	parties
Bichromate	7,5	—
Sel de Glauber cristallisé.	3,5	—

mais on préfère généralement les produire, en versant une solution de 36 parties d'acétate de plomb (ou de 32 parties de nitrate de plomb), dans une liqueur renfermant 7,5 parties de bichromate de potasse, et 7,5 parties de sulfate d'alumine, dans laquelle on a délayé 5 parties de craie lévigée. La présence de la craie rend le jaune plus nourri sans en altérer le ton caractéristique.

On obtient aussi de bons résultats en employant :

Acétate de plomb 36 parties, bichromate 7,5 parties sel de Glauber calciné 7,8 parties, sel de soude Solvay 9 parties.

On réalise les meilleures conditions en versant la lessive de carbonate de soude dans la dissolution d'acétate de plomb et réunissant à l'autre liqueur.

Nous rappelons ici que la rapidité du lavage exerce une três notable influence sur la beauté du jaune. Il doit être effectué le plus promptement possible. On se contente généralement de 2 lavages par décantation.

Pour des quantités de jaune correspondantes aux formules décrites plus haut, on emploie, suivant la nuance de la teinte à produire, une proportion de bleu en pâte telle qu'elle corresponde à une quantité de bleu sec variant de 5 à 36 kilogrammes. On mélange les pâtes de bleu et de jaune, on filtre, sèche et pulvérise et, si la couleur doit être vendue en pâte, on la malaxe avec une quantité convenable d'eau.

Ce procédé très primitif présente de nombreux inconvénients. En premier lieu, les verts produits sont sujets à tourner et la dépense en bleu est plus considérable que dans d'autres modes de préparation, parce que les grains de bleu qui sont relativement gros se trouvent entourés par les grains de jaune qui sont dans un plus grand état de division ce qui a pour effet de diminuer

leur influence dans le mélange. En second lieu, ces verts ont le défaut de passer très vite à la lumière. La décoloration du vert de chrome est beaucoup plus prompte quand la pâte de bleu a été mélangée à la pâte de jaune que quand le bleu a été délayé dans la solution du sel de plomb avant l'addition du chromate destiné à produire le jaune. Cette dernière façon d'opérer donne un mélange plus homogène et plus résistant à la lumière quoiqu'on ne puisse considérer le vert qui en résulte comme une couleur solide. Le pouvoir couvrant est diminué par la présence du sulfate de plomb.

Il est clair que l'on peut substituer aux jaunes produits par les formules citées plus haut, des jaunes stables (renfermant un acide oxydable). Dans ce cas, le vert produit gagne en solidité.

II. Préparation des verts par précipitation simultanée du vert et du jaune

Les premiers essais tentés dans cette voie sont dus à Vogel [1]. Cet auteur utilise la propriété que possède le bleu de Prusse d'être soluble dans une solution aqueuse d'acide oxalique, pour le faire entrer en solution que l'on mélange à une liqueur étendue de bichromate. On ajoute aussitôt la solution d'acétate de plomb. Les proportions à employer sont :

Bleu de Paris.	20 kilogrammes
Acide oxalique	2 —

On ajoute de l'eau, on fait bouillir jusqu'à dissolution du bleu. On verse dans une solution étendue renfermant 40 kilogrammes de bichromate et l'on précipite par une

(1) *Neues Jahbr. d. Pharm*, t. II, p. 183.

liqueur contenant 100 kilogrammes d'acétate de plomb. Le vert obtenu ne renferme pas de sulfate de plomb; il est fort beau et comme il retient de l'oxalate de plomb dont l'acide est oxydable, il en résulte qu'il est solide. Mais on augmente encore les qualités du vert, en tant que beauté de la teinte et solidité, en substituant l'oxalate d'ammoniaque à l'acide oxalique. On emploie alors :

Bleu de Paris en pâte à 4 0/0 de produit sec.	300 parties
Oxalate d'ammoniaque	3 —
Bichromate de potasse	18 —
Acétate de plomb	50 —

Le procédé à l'acide oxalique, appliqué industriellement a dû être rejeté, mais la substitution de l'oxalate d'ammoniaque à l'acide oxalique paraît écarter tous les inconvénients que présentait celui-ci.

On peut avantageusement employer au lieu d'acide oxalique une solution de ferrocyanure de potassium qui jouit également de la double propriété de dissoudre le bleu de Prusse et de contenir un acide oxydable. La dissolution s'effectue à l'ébullition. On peut prendre par exemple :

Bleu de Paris à 4 0/0 de substance sèche .	300 parties
Ferrocyanure de potassium.	2,4 —

On verse dans une dissolution renfermant 18 parties de bichromate de potasse. Le bleu se précipite alors dans un tel état de division qu'il est impossible de le séparer par les filtres les plus serrés. Enfin, en versant cette liqueur dans une solution renfermant 50 parties de sucre de saturne, on obtient un fort beau vert pour la préparation duquel il faut, à nuance égale, employer beaucoup moins de bleu que dans les autres procédés, ce qui tient à l'état de division extrême du précipité de bleu.

Il existe un procédé mixte, employé en Angleterre et en Amérique, dans lequel on emploie à la fois l'acide oxalique et le ferrocyanure de potassium. Il permet de préparer des verts qui se distinguent par la pureté et le velouté de leur nuance et aussi par leur grande solidité. Dans ce procédé, l'oxalate de fer qui se forme réagit sur le ferrocyanure et régénère du bleu de Prusse. On peut prendre comme type l'une des trois formules suivantes :

		I	II	III
Acétate basique de plomb	Acétate de plomb .	100	100	100
	Litharge moulue avec de l'eau	50	50	50
Bichromate de potasse.		50	50	50
Bleu de Paris (sec)		25	50	100
Acide oxalique.		4	7	15
Ferrocyanure de potassium.		5,5	10	13

On verse la solution d'acétate basique dans un bac à précipiter, rempli au tiers. On dissout à part l'acide oxalique et le ferrocyanure dans 300 litres d'eau bouillante et l'on y introduit le bleu de Prusse en pâte par petites quantités en continuant l'ébullition.

On maintient l'ébullition encore une demi-heure après que tout le bleu a été introduit. On porte la solution de bichromate au bouillon et on mélange les deux liqueurs. On brasse pendant quelques instants et on verse dans la solution d'acétate de plomb. Le produit est lavé 3 fois par décantation à l'eau froide. Il constitue le plus beau et le plus solide des verts minéraux employés par l'industrie. Lorsque l'on remplace dans les formules précédentes l'acétate de plomb par d'autres sels de plomb neutres, on obtient également de forts beaux verts mais leur nuance n'est pas la même.

Choix et incorporation de la charge

L'industrie a rarement à produire des verts purs tels que ceux dont nous venons d'examiner la préparation. Les exigences du commerce et de la consommation, aussi bien que les conditions spéciales de l'emploi en vue duquel on les produit, nécessite l'addition de matières inertes, ce qui exige, non seulement un choix judicieux de la charge, mais aussi un discernement du procédé d'incorporation.

On n'emploie guère, pour charger les verts de chrome, que le spath pesant ou sulfate de baryte, le gypse ou plâtre, l'alumine hydratée et le kaolin.

En général plus un vert doit être dilué (additionné de substances inertes) et plus il convient de remplacer, dans la charge, le plâtre par le sulfate de baryte parce que, au point de vue de l'affaiblissement de la teinte, une partie de plâtre agit à peu près autant que 2 parties de sulfate de baryte ; mais il faut remarquer que le spath pesant rend les couleurs claires extrêmement lourdes et poudreuses tandis qu'avec le gypse elles conservent leur légèreté, c'est-à-dire une meilleure apparence. Par conséquent, pour de faibles charges, on devra employer exclusivement du plâtre ou un mélange de plâtre avec très peu de sulfate de baryte. Tandis qu'au contraire, pour les fortes charges (700 à 800 0/0) on devra recourir au sulfate de baryte mélangé à 10 ou 15 0/0 de plâtre qui empêche de prendre l'aspect poussiéreux. Ces considérations s'appliquent notamment aux produits destinés à être transformés en couleurs en pâte pour papiers peints.

Mais si, au contraire, on les destine à la fabrication des papiers colorés, on obtiendrait par là des enduits trop riches et ce cas spécial nécessite l'emploi d'alumine

ou de kaolin ou de tous deux à la fois. Il est essentiel d'employer une alumine aussi exempte de fer que possible. Des proportions, même très faibles de cet élément exercent une influence funeste sur la pureté du vert avec lequel on la mêle. Quant aux kaolins, on choisira de préférence ceux dont la composition est voisine de la formule $(Al^2O^3)^2\ 3SiO^2 + 3H^2O$ parce qu'étant plus transparents que les autres, ils affaiblissent moins la teinte quand on les emploie à poids égal.

L'incorporation de cette charge s'effectue par l'un des procédés suivants :

A. On délaye la charge dans de l'eau, de façon à en former un lait que l'on ajoute à la solution du sel de plomb *avant d'en effectuer la précipitation.* Ce procédé, qui est peut-être le plus employé est le plus désavantageux pour plusieurs raisons. En premier lieu, si l'on emploie le plâtre, ce corps réagit sur le sel de plomb et produit du sulfate de plomb; en second lieu, le plâtre et le sulfate de baryte ont, en raison de leur densité, une tendance à se séparer rapidement et à gagner le fond du vase tandis qu'une partie du colorant se rassemble à la partie supérieure du liquide. Il en résulte des pigments dépourvus de l'aspect floconneux que l'on recherche. Ils sont de plus difficiles à filtrer et manquent de liant et d'éclat. Ces inconvénients sont, il est vrai, moins marqués quand la charge est de l'alumine, mais dans ce cas, il est très difficile d'obtenir une masse homogène.

B. On délaye la charge dans l'eau et l'on passe le lait qui en résulte, au tamis n° 40. Après quoi on l'incorpore à la matière colorante *soit au cours de sa précipitation, soit après.*

On obtient les meilleurs résultats en opérant de la façon suivante : on verse dans un bac placé au-dessus du vais-

seau destiné à la production du vert, une quantité de sulfate d'alumine renfermant une proportion de ce sel correspondante aux 85/100 de l'alumine totale qu'on se propose d'ajouter et l'on précipite par une quantité convenable d'alcali ou de sel de soude ; on recueille le précipité sur un filtre et on le lave. On dissout à part le sulfate d'alumine correspondant aux 15/100 d'alumine qui reste pour obtenir la charge totale, et dans un autre réservoir, on dissout la quantité de sel de soude nécessaire pour décomposer ce sulfate d'alumine.

Lorsque la précipitation du vert est effectuée, on y ajoute les 15/100 de sulfate d'alumine, en remuant bien et on y laisse couler en mince filet la solution alcaline. Après lavage complet, on mélange à la pâte les 85/100 d'alumine précipitée.

Lorsque le vert doit être chargé à la fois avec de l'alumine et d'autres substances telles que le plâtre, le sulfate de baryte, le kaolin, on ajoute celles-ci, ou aussitôt après, ou pendant la précipitation et l'on termine comme ci-dessus.

DIVERSES COULEURS VERTES PAR MÉLANGES

Comme le nombre des matières colorantes jaunes et bleues est assez étendu, on conçoit que leur mélange puisse produire toute une gamme de verts ayant des qualités et des défauts propres. Il est impossible, dans un ouvrage comme celui-ci, d'étudier tous ces mélanges et nous avons dû seulement nous appesantir sur les plus importants : les verts de chrome.

On peut classer ces diverses matières colorantes vertes de la façon suivante :

Jaune minéral Bleu minéral	Ex. Bleu de Prusse et jaune de chrome; Vert bon pour emplois industriels.
Jaune minéral Bleu végétal	Ex. Jaune de chrome et carmin d'indigo. Vert altérable.
Bleu minéral Jaune végétal	Ex. bleu de prusse et stil de grain. Vert généralement altérable par suite des réactions réciproques des deux principes colorés.
Jaune végétal Bleu végétal	Ex. Bleu d'indigo et jaune indien. Vert peu solide, se dégradant bien.

Le choix de la nature des substances colorées est dicté tant par les qualités que doit présenter le vert que par les conditions économiques et industrielles qui peuvent résulter de l'emplacement et des facilités du travail que du prix des matières premières. A titre d'exemples nous indiquons les préparations suivantes :

VERT MINÉRAL

On le prépare en mélangeant :

Vert de Scheele	2	parties
Céruse	6	—
Oxyde noir de cuivre	2	—
Bleu de montagne	3	—
Sel de Saturne	1,2	—

Ce vert couvre et sèche très bien, mais il noircit sous l'influence des émanations sulfureuses.

VERT SANS ARSENIC

Sous ce nom, on trouve en Allemagne une couleur

dont le mode de préparation est peu connu; M. Struve qui en a fait l'analyse y a trouvé :

Chromate de plomb.	13,65
Carbonate basique de cuivre.	80,24
Oxyde de fer.	0,77
Carbonate de chaux.	2,65
Eau	2,58
	99,89

OCRE VERTE

A 50 kilogrammes d'ocre jaune sèche et bien pulvérisée, on ajoute assez d'eau pour que, par délayage, elle forme une bouillie épaisse, dans laquelle on verse peu à peu et en agitant sans cesse, 1 kilogramme d'acide chlorhydrique. Après 24 heures de repos, on ajoute une solution concentrée de 1 kilogramme de prussiate jaune de potasse puis une solution de persel de fer (sulfate de sexquioxyde). On brasse énergiquement, on lave à l'eau froide, on fait égoutter sur des toiles et on sèche.

Propriétés

Comme toutes les couleurs qui renferment du bleu de Prusse, cette substance est peu solide.

Usages

Elle ne sert guère que pour les papiers peints.

VERT DE ELSNER

On verse, dans une solution de sulfate de cuivre, une décoction de bois jaune clarifiée par la gélatine et l'on

additionne le tout de 10 à 12 0/0 de sel d'étain. On précipite ensuite le cuivre au moyen d'un excès de lessive alcaline. Le précipité est desséché après avoir été lavé complètement.

Propriétés

Ce produit a moins de chaleur que les verts arsenicaux, mais on le considère comme une bonne couleur. On le trouve notamment en Allemagne où il se présente avec diverses teintes. Cette modification de couleur est le résultat de la variation des proportions relatives de bois jaune et de sel de cuivre utilisés.

Usages

On s'en sert pour la peinture à l'huile.

COULEURS VIOLETTES

VIOLET DE NUREMBERG

Synonyme : violet minéral.

Composition

Le violet de Nuremberg résulte de l'union de l'acide phosphorique à l'oxyde de manganèse. C'est donc un phosphate de manganèse.

Préparation

Suivant M. C. Leykauf [1] on l'obtient en fondant dans un vase en fonte émaillée du peroxyde de manganèse pulvérisé et de l'acide phosphorique. La masse violette est abandonnée au refroidissement puis portée à l'ébullition avec du sel ammoniac ou du carbonate d'ammoniaque et une certaine quantité d'eau. Il se précipite de l'oxyde de manganèse duquel on sépare un liquide que l'on évapore à sec. Le résidu est chauffé jusqu'à fusion.

Après refroidissement, on fait bouillir avec de l'eau et l'on obtient une poudre violette qu'on lave et qu'on fait sécher. L'introduction de quantités variables de fer permet de modifier la nuance du violet.

VIOLET DE MARS

On le prépare en calcinant à haute température de l'oxyde ou du sulfate de fer. C'est une couleur très solide mais ayant peu d'éclat.

LAQUES OU VIOLET D'ANILINE

On les obtient au moyen du violet d'aniline que l'on fixe sur du sulfate basique d'alumine; ces laques renferment souvent de l'amidon, de la gélatine et du tannin.

COULEURS VIOLETTES PAR MÉLANGES

Les mélanges de bleu et de rouge donnent toute une gamme de violets. Le mélange de bleu de Prusse et de laque de garance fournit de fort beaux violets.

(1) *Fabricant de couleurs*. Encyclopédie Roret, p. 150.

SECONDE PARTIE

VERNIS

MATIÈRES RÉSINEUSES ET RÉSINES

GÉNÉRALITÉS

Sous le nom de *résines*, on désigne les produits organiques qui résultent de l'action de l'air et du temps sur certains sucs liquides qui s'écoulent naturellement ou par incisions faites sur leur tige, de différents végétaux, appartenant, pour la plupart, aux groupes des conifères, des térébinthacées et des rutacées.

Au moment où elles s'écoulent de l'arbre, ces résines sont toujours fluides et renferment une certaine proportion d'huile essentielle qui les maintient à l'état liquide et dont elles ne diffèrent que par la proportion d'oxygène.

Les résines sont généralement des substances solides cassantes, incolores, insipides ou âcres, jaunâtres et translucides ; elles sont de mauvais conducteurs de l'électricité et deviennent électro-négatives par le frottement. Elles sont solubles, à des degrés différents, dans l'alcool,

l'éther et les huiles essentielles; l'eau les précipite de leur solution.

L'application de la chaleur fait passer les résines de l'état solide à l'état liquide. Elles sont alors susceptibles de s'unir au soufre et au phosphore :

Traitées par l'acide azotique, elles fournissent d'abord un produit visqueux puis un autre corps désigné sous le nom de *tannin artificiel.*

L'acide sulfurique n'altère que peu les résines à la température ordinaire. La soude et la potasse s'y combinent en donnant des savons spéciaux grumeleux, généralement peu solubles. Les solutions aqueuses de ces savons sont décomposées par les acides; la résine se précipite le plus souvent à l'état de flocons caractéristiques.

Les résines se classent en *baumes*, *gommes résines* et *résines*. Ce sont ces dernières qui intéressent plus particulièrement le fabricant de vernis. Suivant leur consistance, elles se subdivisent en *résines liquides* (térébenthine etc.) et *résines solides* (animé, colophane etc. Parmi les résines solides, il en est qui possèdent l'avantage d'être plus dures et plus résistantes que les autres, qualités qui les font rechercher des fabricants de vernis et qui, par suite, leur fait acquérir une valeur supérieure à celle des autres résines.

Depuis longtemps, on a cherché a transformer les résines tendres en résines dures. L'une des manipulations qui réussit le mieux est celle qui consiste à traiter les résines en fusion par la chaux. Il y a quelques années, une société a exploité ce mode de préparation, mais nous croyons savoir que les produits ainsi fabriqués sont de qualité inférieure. Récemment, le docteur Schaal (1) a breveté, dans le même but, le procédé suivant :

(1) *Moniteur scientifique*, 1892, p. 128 des brevets.

On chauffe à 180-210°, 100 parties de colophane avec 8 à 10 parties de glycérine que l'on ajoute peu à peu en agitant continuellement. L'opération est facilitée par un vide de 10 *cm.* d'ailleurs la température et le vide peuvent être accrus suivant les besoins. On ajoute finalement 3 parties de chaux pulvérisée, on chauffe le tout jusqu'à dissolution complète et on laisse refroidir. Si on opère sans le secours du vide, on combine entre 180 et 240° un mélange de 4 kilogrammes de sucre de canne, 5 à 6 kilogrammes de glycérine et 100 kilogrammes de colophane; on porte la température à 280° après avoir ajouté 3 kilogrammes d'huile de lin et autant de chaux. On maintient sur le feu jusqu'à dissolution complète.

TÉRÉBENTHINE

TÉRÉBENTHINE COMMUNE

Sous le nom de *térébenthine commune*, on vend deux produits dont l'un, la *térébenthine américaine* est surtout connue sur les marchés anglais ; l'autre est désignée sous le nom de *térébenthine de Bordeaux*.

Aux États-Unis, on retire une grande quantité de térébenthine du *Pinus australis*. A cet effet, on pratique dans le tronc des arbres, à 15 ou 30 *cm.* au-dessus du sol, des cavités nommées *boxes* ; on emploie pour cela des haches longues et étroites. On doit éviter que l'outil pénètre dans le centre de l'arbre sans quoi sa vitalité est compromise. L'ouvrier entaille au-dessus du boxe l'écorce et le bois qu'il recouvre. C'est de cette plaie que s'écoule le liquide.

En France, dans les Landes, la récolte de la térébenthine se fait d'une façon beaucoup plus ration-

nelle sur laquelle nous reviendrons (voyez page 250).

La *térébenthine d'Amérique* est un liquide visqueux de couleur jaunâtre un peu opaque, qui s'éclaircit par exposition au soleil. Son odeur est agréable, sa saveur est chaude et un peu amère. Quand on la conserve longtemps dans un récipient, elle se divise en deux parties. La couche inférieure est trouble et granuleusee ; elle renferme un grand nombre de cristaux d'acide abiétique $C^{44}H^{64}O^{5}$ qu'on redissout aisément en chauffant légèrement la masse.

La *térébenthine de Bordeaux* présente les mêmes caractères que la précédente, mais elle se sépare plus rapidement en deux couches.

Les térébenthines sont des mélanges de résines et d'huiles essentielles; ces dernières qui se trouvent dans la proportion de 15 à 30 0/0 sont composées en majeure partie d'hydrocarbures de la formule ($C^{10}H^{16}$). Elles renferment une certaine proportion d'essences oxygénées non encore séparées. Le pouvoir rotatoire de l'essence que l'on retire de ces térébenthines, diffère de celui de la résine de laquelle on l'a extrait. Certaines essences sont lévogyres et d'autres dextrogyres.

TÉRÉBENTHINE DE VENISE

Synonyme : Térébenthine de Mélèze.

Elle provient du *Pinus Larix*. C'est un liquide épais, filant, jaunâtre tirant parfois au vert, peu siccatif, soluble dans l'alcool en donnant un liquide acide (probablement par la présence d'acides formiques et succiniques, se dissolvant également dans l'acide acétique glacial, l'alcool amylique, l'acétone. La distillation en sépare environ

15 0/0 d'un hydrocarbure $C^{10}H^{16}$ bouillant à 157°. Dissoute dans la moitié de son poids de benzine ou d'acétone, cette résine dévie la lumière polarisée de 9°,5 à droite tandis que dans les mêmes conditions, l'huile essentielle la dévie de 6,4 à gauche. Flückiger a essayé en vain d'en séparer de l'acide abiétique cristallisé [1].

ENCENS AMÉRICAIN OU COMMUN

Synonymes : commun frankincense ou Gum Thus ou Scrape.

Lorsque l'on a extrait la térébenthine d'Amérique, il se concrète sur la tige de l'arbre une substance résineuse que l'on désigne par l'un des noms précédents.

C'est une résine semi-opaque, légèrement molle, jaune pâle, sentant la térébenthine. Elle est souvent mêlée à des impuretés telles que : feuilles, débris de bois et autres. En vieillissant, elle devient sèche et cassante, sa coloration augmente et sa saveur devient plus douce. Elle est presque totalement composée d'acide abiétique $C^{44}H^{64}O^5$.

BARRAS OU GALIPOT

C'est la résine qui se solidifie sur la tige de l'arbre duquel on extrait la térébenthine de Bordeaux. Cette

(1) Cela explique pourquoi, à l'inverse de la térébenthine de Bordeaux, la térébenthine de Venise ne durcit pas quand on la mélange avec de la magnésie, car on sait que le durcissement qui se produit avec la première de ces matières est dû à la production d'abiétate de magnésie.

substance est semblable à la précédente. On la trouve en masses solides d'un blanc jaunâtre, entièrement solubles dans l'alcool. Elle paraît surtout composée d'acide pimarique $C^{20}H^{30}O^{2}$ (Duvernoy, Flückiger).

COLOPHANE OU ARCANSON

Cette matière résineuse n'est pas un produit naturel. Elle provient du traitement d'un certain nombre de résines appartenant à la classe des térébenthines.

Quand on soumet les térébenthines à la distillation, on obtient d'une part de l'essence de térébenthine et d'autre part un résidu solide qui, lavé à l'eau et fondu à feu doux, donne la *colophane*. Lorsque sa coloration est trop foncée, on l'atténue par un battage à l'eau bouillante. Quand elle renferme encore une petite quantité d'eau, le commerce anglais la désigne sous le nom de *résine jaune* (*yellow rosin*) tandis que lorsqu'elle n'en renferme pas, elle prend le nom de *résine transparente* (*tranparent rosin*).

La colophane se ramollit à 80° centigrades et fond complètement à 100°. Sa densité est de 1,07, elle est homogène, transparente, amorphe et cassante. A la température ordinaire (15 à 20°) elle exige pour se dissoudre 8 parties d'alcool de densité 0,883. Sa solubilité augmente quand on additionne l'alcool d'une certaine proportion d'alcali caustique. L'acétone et la benzine la dissolvent complètement. Sa composition correspond à la formule $C^{44}H^{62}O^{4}$. Si après l'avoir grossièrement pulvérisée, on l'agite avec de l'alcool tiède, il se produit un corps cristallin qui n'est autre que l'acide abiétique $C^{44}H^{64}O^{5}$ et qui prend naissance dans la proportion de 90 0/0 du poids de la résine. Il s'en suit que l'on peut

considérer la colophane comme de l'acide abiétique anhydre (Flückiger). Divers observateurs ont montré que les acides sylvique et pinique qu'on avait cru trouver dans la colophane n'étaient que de l'acide abiétique impur (Maly). L'acide abiétique dévie à droite le plan de la lumière polarisée.

POIX DE BOURGOGNE

Elle est extraite du *pinus abies* et se présente sous forme d'une matière un peu opaque d'un brun jaunâtre dure, cassante, adhésive. Elle développe, surtout à chaud, une odeur aromatique, sa cassure est nette et conchoïdale. Sa structure est amorphe. Elle se dissout aisément dans l'acide acétique cristallisable, l'acétone, l'alcool absolu, l'alcool à 75°. Cette solubilité peut être considérablement modifiée par la présence d'eau, d'huiles essentielles ou d'acide abiétique.

Privée de son huile essentielle et dissoute dans son poids d'alcool absolu, elle dévie le plan de polarisation d'environ 3° à gauche pour une colonne de 50 millimètres.

GOUDRON VÉGÉTAL

Le *goudron végétal*, qu'on obtient par la distillation sèche du pin est une substance brune foncée ou noirâtre, semi-liquide, odorante, et ayant une saveur âcre. Il renferme une certaine quantité de cristaux que le microscope décèle aisément et qui sont dus à la pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2$. Ces cristaux se dissolvent d'ailleurs aisément dans la substance qui les accompagne, lorsqu'on élève sa température. Il est doué d'une réaction nettement acide et se mêle aisément à l'alcool, l'acide acétique cris-

tallisable, l'éther, les huiles fixes et volatiles, le chloroforme, la benzine, l'alcool amylique, l'acétone ainsi que les lessives alcalines. Suivant Hessel, sa densité serait de 1.06.

Les goudrons provenant de la destruction pyrogénée du bois ont des caractères très divers suivant la nature du bois employé à leur production. C'est ainsi que le bois de hêtre fournit de la créosote, tandis que le bois des conifères n'en donne qu'à peine.

Les principes du goudron végétal consistent en :

1° Une portion aqueuse légère se séparant des autres produits de la distillation, et connue sous le nom *d'acide pyroligneux* impur, qui est principalement constituée par l'acide acétique, l'alcool méthylique, l'acétone, la mésite et le furfurol ;

2° La couche plus lourde que surmonte la précédente renferme toute une série d'hydrocarbures liquides peu ou point solubles dans l'eau. Ces hydrocarbures appartiennent à la famille des carbures aromatiques et renferment un grand nombre d'homologues tels que : toluol ou toluène, xylène, cumol ou cumène, méthol, dont les formules respectives sont : C^7H^8, C^8H^{10}, C^9H^{12}, etc.

Quant à la créosote, qu'on rencontre surtout quand on distille du hêtre, elle est principalement constituée par du créosol $C^8H^{10}O^2$ dont le point d'ébullition est de 219° C. Les essences de térébenthine et les huiles pyrogénées de même formule se rencontrent notamment dans les produits de destruction des pins.

On y trouve aussi du capnomor, de l'eupione, de l'assamar, etc. En soumettant le goudron à une nouvelle distillation et en faisant agir, vers la fin de l'opération, une température élevée, on obtient des corps solides cristallisables, appartenant, les uns à la classe des oléfines,

les autres à la série aromatique. Parmi eux, on signale les paraffines C^nH^{2n} dans lesquelles *n* varie de 20 à 24, le naphtalène $C^{10}H^8$, l'anthracène $C^{14}H^{10}$. Enfin la pyrocatéchine se rencontre toujours dans les goudrons qui n'ont pas été complètement lavés à l'eau.

Le goudron végétal est très employé pour la conservation des clôtures en bois.

BENJOIN

Le *benjoin* est un baume qui découle par incisions pratiquées sur un arbre nommé *styrax benjoin*. La résine qui s'écoule se présente sous la forme d'un suc blanc laiteux qui se solidifie et se colore par le contact de l'air.

Le *benjoin de Siam* se présente soit en larmes détachées grandes, plates, anguleuses, blanches et opaques, soit en masses formées de larmes agglutinées par une substance brun foncé, vitreuse et transparente. Le benjoin de Siam possède une odeur suave de vanille.

Il existe deux variétés de *benjoin de Sumatra* :

Le *benjoin amygdaloïde* qu'on rencontre en gros fragments composés de larmes en forme d'amandes, blanches opaques, empâtées dans une masse rougeâtre, et le *benjoin commun*, formé de masses rougeâtres renfermant peu de larmes mais retenant des débris d'écorce.

Le *benjoin* a une saveur douce et balsamique. Il fond au feu en dégageant une odeur forte, en même temps qu'il se sublime de l'acide benzoïque. Il est en grande partie composé de résines amorphes parfaitement solubles dans l'alcool et dans la potasse, douées de propriétés faiblement acides. Fondu avec la potasse, il se décompose partiellement et donne parmi d'autres produits de l'acide *pyrocatéchique* $C^7H^6O^4$, de l'acide para-

oxybenzoïque $C^7H^6O^3$ et de la pyrocatéchine $C^6H^4(OH)^2$. Soumis à la distillation sèche, il fournit notamment de l'acide benzoïque $C^7H^6O^2$ et des principes empyreumatiques renfermant du styrol (Berthelot).

En soumettant la résine à des sublimations répétées, on en retire jusqu'à 14 0/0 d'acide benzoïque. Le chlorure ferrique colore la solution alcoolique du benjoin en vert brunatre sombre, tandis qu'il est sans action sur la solution aqueuse provenant de la décoction de la même résine réduite en poudre.

Le benjoin se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge carmin. L'eau en sépare des cristaux d'acide benzoïque.

Kolbe et Lautemann découvrirent en 1860 que le benjoin renferme outre l'acide benzoïque, de l'acide cinnamique $C^9H^8O^2$. La présence simultanée de ces deux acides n'est pas fatale, et quelques échantillons sont dépourvus de l'un ou de l'autre sans que l'on sache à quelle cause attribuer cette absence.

Le *benjoin de Sumatra* fond vers 95° tandis que le *benjoin de Siam* se liquéfie vers 75°.

Le benjoin est assez soluble dans l'alcool; il produit un vernis agréablement odorant et souple.

LAQUE. RÉSINE LAQUE. GOMME LAQUE

Cette matière résineuse est produite par un insecte hémiptère femelle nommé *coccus lacca* qui vit dans l'Inde sur plusieurs arbres, notamment sur le *Ficus religiosa*. On la rencontre dans le commerce sous trois formes différentes : en bâtons, en grains et en écailles.

La laque en bâtons est celle qui se trouve encore attachée à l'extrémité des branches de l'arbre. Elle y forme

une couche d'épaisseur variable, d'un rouge plus ou moins foncé, transparente sur les bords, brillante dans sa cassure. Quand on la mâche, elle colore la salive. Chauffée, elle répand une odeur forte et agréable.

La *laque en grains* est celle qui s'est brisée et détachée des branches.

La *laque en écailles* ou *laque plate* s'obtient avec l'une des deux précédentes, en les fondant après les avoir fait bouillir dans l'eau pure ou alcalinisée, les passant à travers une toile et coulant sur une pierre plate. La couleur varie beaucoup, suivant qu'on en a extrait plus ou moins complètement le principe colorant.

Hatchett a trouvé que ces divers échantillons avaient les compositions suivantes :

	Laque en bâtons	Laque en grains	Laque plate
Résine.	68	88,5	90,9
Matière colorante . . .	10	2,5	0,5
Cire.	6	4,5	4,0
Gluten.	5,5	2,0	2,8
Corps étrangers . . .	6,5	0,0	0,0
Perte	4,0	2,5	1,8

La laque est partiellement soluble dans l'alcool. Elle donne un vernis souple et solide.

Pour un certain nombre d'applications, la laque doit être séparée des matières cireuses qui l'accompagnent. A cet effet on chauffe un mélange de :

Gomme laque.	100	parties
Sel de soude sec (carbonate de soude).	50	—
Eau	2.000	—

La cire fond et se rassemble à la surface, tandis que la résine se dissout. On laisse refroidir, on enlève le gâteau de cire solidifiée, et dans la liqueur, on ajoute un acide qui reprécipite la résine.

La *laque blanche* n'est autre chose que la laque ordinaire décolorée par le chlore ou les hypochlorites.

ÉLÉMI

On en distingue plusieurs sortes, la vraie *élémi du Brésil* que l'on retire de plusieurs variétés d'arbres appartenant au genre *Icica* constitue des masses molles et gluantes qui deviennent solides avec le temps. Son aspect est celui d'une résine translucide blanc-jaunâtre mêlé de points verdâtres, odorante, térébenthineuse. L'alcool la dissout en partie en laissant un résidu composé de cristaux aciculaires.

Cette résine devient lumineuse dans l'obscurité lorsqu'on la frotte avec un corps pointu.

Traitée par l'alcool bouillant, elle se dissout complètement, à part quelques impuretés. La solution laisse déposer par refroidissement une résine en aiguilles, blanche, opaque, légère, inodore et insipide, que l'on nomme *élémine*. Bouastre l'a trouvée composée de :

Résine transparente soluble dans l'alcool. .	60
Elémine.	24
Essence.	12,50
Extrait amer	2
Impuretés	1,5
	1000

Quand cette substance est falsifiée par le galipot ou la poix, sa solubilité dans l'alcool s'accroît beaucoup.

MASTIC

Le *mastic* est une substance résineuse fournie par le

pistacia lintiscus. On le rencontre dans le commerce soit en larmes soit en sorte.

Le *mastic en larmes* est d'une couleur jaune clair légèrement verdâtre avec efflorescence blanchâtre à la superficie.

Le *mastic en sorte* est en morceaux plus gros, d'une couleur brunâtre, moins transparent que le précédent; il est généralement souillé d'impuretés. Le mastic est cassant, sa cassure est conchoïdale, son odeur basalmique. Il fond dans la bouche et peut être facilement mâché entre les dents, ce qui le différencie de la sandaraque qui se réduit en poudre dans les mêmes conditions.

Son poids spécifique est d'environ 1.06; il se ramollit vers 99° mais ne commence à fondre qu'aux environs de 108°. Il est surtout composé de deux résines dont l'une soluble et l'autre insoluble dans l'alcool. Cette dernière ne diffère de la précédente que parce qu'elle est un peu moins riche en oxygène (Johnston), elle renferme aussi une faible proportion d'huile essentielle.

La partie résineuse insoluble dans l'alcool, l'est également dans les solutions d'alcali caustique, mais elle se dissout dans l'éther et l'essence de térébenthine.

Quant à la partie soluble dans l'alcool, elle jouit de propriétés faiblement acides; sa solution alcoolique est précipitée par une solution d'acétate neutre de plomb dans l'alcool.

Le mastic se dissout dans la proportion d'environ 90 0/0 dans l'alcool froid, en laissant un résidu insoluble qui consiste en une substance translucide, incolore et solide. Le mastic se dissout dans la moitié de son poids d'acétone pur chauffé; cette solution dévie à droite le plan de la lumière polarisée et se trouble par le refroidissement. Il se dissout dans 5 parties d'huile de girofle mais n'est

que peu soluble dans l'acide acétique froid et la benzine. Sa solubilité dans l'essence de térébenthine permet de le différencier nettement de la sandaraque qui est insoluble dans ce véhicule.

Il donne avec l'alcool de beaux vernis qui supportent le polissage.

SANDARAQUE

Elle est produite par le *Callitris quadrivalvis* (*Thuya articulata*). La sorte la plus estimée est la *sandaraque en larmes*; elle est jaune pâle à cassure vitreuse et transparente parfois agglutinée en petites masses. La sandaraque commune est de couleur plus foncée, plus agglutinée et souillée d'impuretés. Sa densité varie de 1050 à 1090. Elle s'écrase sous la dent. A 145° elle fond en se boursoufflant. Projetée sur des charbons incandescents, elle répand une fumée agréable. Elle se dissout complètement dans l'alcool et peu dans l'essence de térébenthine. Elle donne de fort beaux vernis à l'alcool mais ils sont si tendres que l'on est obligé de les corriger en y ajoutant d'autres substances résineuses.

SANG DRAGON

Le *sang dragon* se trouve sous diverses formes :

1° *En olives*. Ce sont des fragments de la grosseur de ce fruit d'une couleur foncée et recouverts extérieurement d'une poussière rouge. Ils sont accolés en forme de chapelets;

2° *En bâtons*. Cette variété ne diffère de la précédente que par la forme;

3° Le *sang dragon d'Amérique* dont les morceaux irréguliers ont une cassure mouchetée.

Quand on soupçonne cette résine d'être additionnée d'autres substances résineuses, on la réduit en poudre. La différence de grains permet de reconnaître la fraude. Épuisée par l'alcool, elle laisse de 20 à 30 0/0 de résidu Elle est soluble dans la benzine, le chloroforme, le bisulfure de carbone et l'essence de girofle. Ces solvants laissent par évaporation un résidu d'un beau rouge. Le sang dragon est également soluble dans l'acide acétique cristallisable et aussi dans la soude caustique d'où une addition d'acide le reprécipite sous forme d'un précipité gélatineux brun rosé. Il est peu soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine et tout à fait insoluble dans l'essence légère de pétrole. Il fond à 120° en dégageant des vapeurs aromatiques irritantes d'acide benzoïque. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il se liquéfie et se ramollit en partie; quand on le chauffe en condensant les vapeurs, on obtient des cristaux d'acide benzoïque, un liquide aqueux acide, et une huile lourde. Parmi ces produits, on a caractérisé l'acétone, le toluol (Glénard et Boudault), le styrol (Draconyl). Le liquide aqueux bleuit par le perchlorure de fer (présence probable d'un phénol). Fondu avec la potasse caustique, il donne de la phloroglucine, des acides paraoxybenzoïque, protocatéchique et oxalique (Hlasiwety et Barth).

Cette résine est surtout employée pour colorer les vernis.

BITUME

Synonymes : asphalte, poix minérale.

C'est une substance qui, par sa couleur et sa cassure a beaucoup d'analogie avec la poix. Elle est principale-

ment composée de carbone, d'hydrogène, et renferme de petites quantités de silice, d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse et parfois de la chaux.

Sa densité est voisine de 1,15, elle fond vers 100° et brûle très facilement en produisant d'épaisses fumées.

Suivant John, l'asphalte traitée par l'alcool anhydre lui cède 0,05 de son poids d'une matière résineuse jaune qui est également soluble dans l'éther. Le résidu, insoluble dans l'alcool, cède à l'éther 0,70 de son poids d'une matière consistant en une résine brun-noirâtre et qui est également soluble dans les huiles volatiles et dans l'huile de pétrole.

Le résidu insoluble dans l'alcool et dans l'éther, se dissout dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de pétrole. La potasse caustique dissout une notable proportion d'asphalte.

Soumis à la distillation sèche, il fournit une huile bitumineuse, une petite quantité d'eau, des gaz combustibles, des traces d'ammoniaque et du charbon.

Le *bitume* qu'on trouve à *Aniches* et qui est très beau, renferme une matière grasse saponifiable par les alcalis et facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

Le *bitume* de *Murindo* qui brûle, avec une odeur de vanille, renferme, dit-on, une notable quantité d'acide benzoïque. On pense généralement qu'il provient de la décomposition d'arbres qui produisaient du benjoin.

KARABÉ

Synonymes : succin, ambre jaune.

C'est une résine fossile provenant des sucs résineux

secrétés par des végétaux, aujourd'hui disparus, et qui paraissent avoir appartenu au genre *hymenœa*. On la trouve dans divers pays, notamment sur les bords de la Baltique. Elle est solide, dure, transparente, cassante mais non friable; elle est souvent jaune doré, mais d'autrefois elle consiste en une substance opaque et blanchâtre. La première de ces variétés est la sorte la plus belle.

Quand on frotte un fragment de succin, il acquiert des propriétés électriques très marquées. Sa cassure est conchoïdale, sa densité varie de 1065 à 1070.

Il prend feu à la flamme d'une bougie, brûle en se boursoufflant, mais sans se fondre complètement et sans tomber en gouttes, ce qui le distingue du copal. Il dégage en même temps une odeur particulière qui lui est propre.

Le *succin* chauffé dans l'huile de lin jusqu'à ce que celle-ci soit portée à l'ébullition, se ramollit, devient souple et flexible et les parties opaques deviennent transparentes. Dans cet état, le succin modifié est très cassant et éclate aisément sous la seule influence de changements de température, phénomène que l'on évite généralement en le laissant refroidir au sein de l'huile dans laquelle il est plongé.

Il entre en fusion entre 350 et 400° et brûle alors facilement en produisant une flamme claire.

Chauffé dans une cornue, il fond en se boursoufflant considérablement en même temps qu'il dégage de l'eau, de l'acide succinique, une huile volatile, de l'acide carbonique et des carbures d'hydrogène. L'huile distillée représente environ les trois quarts du produit initial elle possède une couleur brune et une odeur très forte; sa consistance, variable, augmente avec la marche de la distillation et la température.

Le succin est consttué par trois résines différentes; il

renferme en outre de l'acide succinique, une huile essentielle et une petite proportion de matières minérales.

Quoique l'acide succinique existe tout formé dans le Karabé, l'eau n'en dissout aucune portion et son extraction ne peut être effectuée que par les alcalis, au moyen de l'éther ou par fusion.

L'alcool ne dissout le succin ni à chaud ni à froid; cependant il paraît se charger d'une partie de l'huile essentielle qui entre dans la composition de l'ambre jaune.

Placé dans l'éther, le succin augmente de volume et n'abandonne à ce dissolvant que 10 à 12 0/0 de son poids (Leyr). La résine gonflée, soumise à l'évaporation, reprend sa forme et ses dimensions primitives.

Les essences et les huiles ne dissolvent nullement le karabé. Pour faire entrer cette substance en solution, il faut la soumettre à un traitement préalable qui est exactement le même que celui qu'on réserve dans le même but aux copals. Nous y renvoyons le lecteur [1].

L'Allemagne jette sur le marché diverses sortes de succin; l'industrie des vernis n'utilise guère que la sorte dite Fernitz.

COPALS

Le nom de *copals* est réservé à toute une série de produits assez différents par leurs propriétés physiques et chimiques, mais ayant deux caractères communs :

1° La facilité de constituer des vernis gras;

2° Une insolubilité plus ou moins accentuée, dans l'alcool.

(1) Voyez *Vernis gras*.

Les propriétés des copals jetés sur le marché sont nombreuses; elles dépendent de la nature du végétal qui les a produits, du traitement qui leur a été réservé, de leur exposition plus ou moins longue à l'air et à l'humidité et aussi du soin qui a été apporté à leur récolte. Il est en effet certain que l'ignorance des indigènes qui recueillent ces résines a pour résultat de livrer non pas des résines provenant d'un même végétal, mais un mélange de substances résineuses qu'il est parfois très difficile de séparer les unes des autres même par un triage attentif. Il en résulte fatalement que les produits qui sont importés en Europe ne sont pas des résines pures mais un mélange de plusieurs d'entre elles; on donne d'ailleurs à ce tout le nom de la résine qui y entre dans la plus forte proportion.

On voit par là la difficulté que peut présenter la description de ces diverses substances. Sans doute, d'aucunes se différencient nettement d'autres, mais il en est certaines dont les caractères physiques sont si semblables qu'elles passent souvent inaperçues dans le mélange et que les personnes même les plus exercées, ne sauraient caractériser en toute certitude.

D'une façon générale, les *copals* sont des substances différemment dures, cassantes, à cassure conchoïdale, rarement opaque; leur densité varie entre 1045 et 1140; ils fondent sans se décomposer (ou peu). Quand on les approche d'une bougie allumée, ils brûlent et fondent. Quelques-uns sont recouverts d'efflorescences blanchâtres. Ils renferment parfois des huiles essentielles. Leur solubilité dans l'éther et dans l'essence de térébenthine est en général plus grande que dans l'alcool.

Au point de vue de leur qualité, les fabricants de vernis les rangent en trois classes :

1° Les *copals durs*.

2° Les *copals demi durs*;

3° Les *copals tendres*;

Les *copals durs* sont ceux qui donnent les vernis les plus solides, tandis que les copals tendres produisent les vernis les moins résistants.

Il est intéressant d'observer que cette classification qui, à l'origine, était uniquement basée sur les propriétés du vernis formé, correspond à l'ordre dans lequel on range les copals quand on étudie l'influence qu'exerce sur eux l'action de la chaleur. Les *copals durs* fondent en effet, vers 350°, les *copals demi durs* vers 150 à 200° et les *copals tendres* vers 100°. Les copals sont d'autant moins solubles qu'ils sont plus durs.

L'action de la chaleur peut, dans certaines circonstances, rendre solubles les résines qui refusaient d'entrer en dissolution dans un certain nombre de véhicules.

M. Riban[1] conclut, dans son beau travail sur l'essence de térébenthine qu'il y a lieu de considérer les transformations des résines sous l'influence de la chaleur comme un phénomène de dépolarisation avec formation de carbures $C^{10}H^{16}$ et de ses polymères moins élevés que le carbure résineux primitif.

Il fait remarquer qu'un corps est d'autant plus soluble dans un dissolvant déterminé que son degré de polymérisation est moindre. Enfin, les résines donnent par la distillation, des carbures $C^{10}H^{16}$, du ditérébenthène $C^{20}H^{32}$, etc., etc., exactement comme le ferait le tétratérébenthène.

(1) *Bull. Soc. chim.* t. XXII, p. 256, 1874.

COPALS TENDRES

Animé

Synonymes : tacamaque, copal tendre de l'Amérique, du Brésil et de Cayenne.

La *tacamaque* a été décrite par Guibourt[1] qui en a reconnu trois sortes : la *tacamaque jaune terreuse*, la *tacamaque huileuse incolore* et la *tacamaque jaune huileuse*. La première seule forme presque totalement la résine vendue commercialement sous le nom d'*animé*. On la trouve dans le commerce en morceaux volumineux dont la grosseur varie de celle d'un pois à celle d'un œuf. La plupart sont aplatis, leur aspect est assez semblable à celui du plâtre noirci. Quand on les casse, la coloration intérieure varie, par couche, du jaune au vert foncé. Cette résine est opaque, friable, sa saveur est légèrement amère. Elle est presque complètement soluble dans l'alcool et se fond facilement.

MM. Planchon et Flückiger ont montré que le *luban meyeti* ou *luban matti* (*elmi oriental* ou *africain* des anciens) était identique à la *tacamaque* jaune huileuse de M. Guibourt, laquelle donne, par distillation avec de l'eau, une huile lévogyre composée d'un hydrocarbure dextrogyre $C^{10}H^{16}$ et d'une huile oxygénée lévogyre.

Dammar

Dammar sélan ou dammar friable

Cette résine provient d'un arbre appartenant à la

(1) Guibourt, *Histoire naturelle des drogues simples*. 7e édition, Paris, 1876.

famille des *Juglandées* (*Engelhardtia spicata*). Elle se présente sous forme de larmes arrondies ou allongées, de 1 à 2 *cm* d'épaisseur sur 2 à 4 de largeur, mais on la rencontre aussi en masses plus volumineuses, mamelonnées à leur surface, toujours vitreuses et incolores à l'intérieur ou en masses irrégulières, anguleuses, d'un aspect gris ou noirâtre et mélangées d'impuretés qui leur ôte leur transparence.

Elle est salie extérieurement et intérieurement par des impuretés telles que feuilles, écorces, insectes, terre etc. Elle s'écrase aisément, et se ramollit à 100° après quoi elle ne tarde pas à fondre. Elle craque quand on la presse dans la main, et ne s'enflamme que difficilement quand on l'approche de la flamme d'une bougie; à son contact, elle éclate et lance des particules qui s'enflamment. Quand elle est pulvérisée, un excès d'alcool froid à 92° centésimaux en dissout 75,28 0/0. L'éther sulfurique la dissout presque totalement à 2 0/0 près, l'essence de térébenthine la dissout complètement à froid. Les huiles de pétrole et de schiste, les hydrocarbures, tels que la benzine, la dissolvent complètement, mais l'alcool amylique la laisse indissoute.

Sous le nom de *dammar*, on importe un certain nombre de résines dont la plus abondante est celle dont nous venons de parler; quelques-unes sont véritablement extraites du *dammara*. Parmi ces dernières on distingue entre autres les variétés suivantes[1] :

Dammar Puti ou dammar batu

Elle provient d'un arbre très-élevé (*dammara orien-*

(1) Guibourt, *Histoire naturelle des drogues simples*, 7e édition revue par Planchon. Paris, 1876.

talis) qui se distingue des conifères par un certain nombre de caractères. Cette résine est parfois facile à briser, ce qui est dû à des fissures qui existent dans sa masse. Elle a alors un aspect nébuleux et corné. Quand on l'approche de la flamme d'une bougie, elle s'enflamme en se boursouflant, sans couler par gouttes, et en répandant des fumées irritantes. De même que le succin, sa surface reste sèche quand on l'humecte d'alcool ; en cela elle se distingue de l'animé qui, dans les mêmes conditions devient collante. Elle est incomplètement soluble dans l'alcool, même à l'état pulvérulent. Traitée par l'éther, elle se dissout en partie, en laissant un résidu insoluble mou. L'essence de térébenthine ne la dissout que peu. Ses caractères sont assez voisins de ceux du succin.

Dammar austral

Ce nom est donné par Guibourt à la résine qui provient du *dammara australis* nommé aussi *Kauri Kouri*. Elle se présente en masses, pesant fréquemment de 7 à 8 kilogrammes, tantôt presque blanches et incolores, d'autres fois de couleur jaune foncé ou mordoré. Elle est recouverte d'une croûte opaque à aspect terreux, au-dessous de laquelle se trouve une couche transparente, d'autant plus épaisse que la masse a été moins longtemps exposée à l'air. L'intérieur est opaque et parfois blanc de lait. Comme elle conserve toujours une certaine mollesse, elle est très difficile à briser et présente une cassure éclatante, glacée, sur laquelle la pointe du couteau glisse facilement sans l'entamer. Elle ne se ramollit que peu sous la dent et offre un goût marqué de térébenthine. Inodore à l'air libre, elle développe, lorsqu'on la frotte

où quand on la pulvérise, une odeur de térébenthine de Bordeaux mêlée à celle du carvi.

Elle se gonfle dans l'alcool à 92°, en donnant une masse consistante et élastique qui, épuisée par ce même liquide, laisse environ 43 0/0 de résine insoluble. Elle est un peu plus soluble dans l'éther, mais ne se dissout qu'à peine dans l'essence de térébenthine. En somme elle se conduit de la même façon que la résine de *Courbaril* dont les propriétés physiques sont parfois si identiques, qu'il est presque impossible de les distinguer l'une de l'autre.

Dammar aromatique

Dammar Célèbes de Guibourt

Cette résine qui arrive abondamment et qui paraît devoir jouer un grand rôle dans la fabrication des vernis, a une cassure vitreuse, conchoïdale à arrêtes tranchantes, comme l'animé dur. Elle est très difficilement entammée par le couteau, ne possède ni âcreté ni amertume, mais laisse dans la bouche un goût aromatique particulier.

Quand on la pulvérise et qu'on la traite par l'alcool à 92 centièmes, il se dépose d'abord au fond une partie ayant l'aspect d'un mucilage, mais la majeure portion de cet insoluble ne tarde pas à se dissoudre. En ajoutant de l'alcool à la dissolution concentrée, on en précipite une résine glutineuse, ayant l'apparence des résines insolubles de l'animé *tendre* et du dammar *austral*. Le dammar aromatique se distingue de ces deux dernières résines parce qu'il est entièrement soluble dans l'éther tandis que l'essence de térébenthine le laisse presque totalement à l'état insoluble.

COPALS DEMI DURS [1]

Animé tendre orientale

Cette résine qu'on désignait autrefois sous le nom de *copal tendre*, mais qu'on classe aujourd'hui comme *copal demi-dur*, se présente sous la forme de larmes globuleuses, quelquefois du volume d'un poing. Quand on en sépare la croûte opaque qui les recouvre, elles sont presque aussi transparentes et incolores que le cristal, mais leur surface jaunit en veillissant. L'animé est assez friable et se laisse entamer par le couteau. La chaleur la ramollit tout d'abord et permet qu'on l'étire en fils longs et minces. Elle est partiellement soluble dans l'alcool. L'insoluble a la consistance et l'aspect du gluten humide. L'éther dissout l'animé beaucoup plus facilement que l'alcool.

Copal d'Angola

Il en existe plusieurs variétés : la principale, est le *copal rouge* qui se présente en fragments irréguliers ou sphéroïdaux, pouvant atteindre la grosseur d'un œuf de pigeon, recouverts d'une croûte marquée de granulations et comme verruqueuse. Sa couleur, variable, va de l'orangé foncé au rouge, mais elle diminue beaucoup quand on supprime la couche extérieure.

(1) Guibourt. *Histoire naturelle des drogues simples.* 7e édition, Paris, 1876.

Copal de Benguela

Synonyme : copal de Lisbonne.

On le trouve en fragments irréguliers plats ou sphéroïdaux, recouverts d'une couche blanche d'apparence crayeuse. On regarde cette substance comme une résine fossile.

Copal de Sierra-Léone

Il affecte soit la forme de larmes arrondies, soit celle de masses irrégulièrement coniques, mamelonnées, recouvertes d'une poussière blanche. L'intérieur est transparent et sa couleur va du vert pâle au jaune plus ou moins foncé. Il est extrait du *Guibourtia copallifera*. Cette résine est presque entièrement soluble à froid dans l'alcool et l'essence de térébenthine.

Copal de Manille

Il y en a deux sortes. La sorte la plus dure est en grosses masses, dont la grosseur peut aller jusqu'à celle d'une tête d'homme, sans affecter de forme régulière. Leur couleur varie du jaune au brun et peut ne pas être uniforme pour une même masse. On y trouve souvent de petites cavités remplies d'une huile essentielle balsamique, cause de la faible odeur et de la saveur de ces substances. La cassure est franchement conchoïdale, soit vitreuse, soit mate.

La sorte la moins dure que l'on mélange souvent à la précédente, a une cassure moins unie et pourvue de raies.

Son odeur et sa saveur sont moins accentuées que celles de la résine de qualité supérieure.

Copal de Bornéo

Il se distingue du précédent, d'abord par sa coloration qui est moins intense, et aussi par la forme des morceaux qui sont plus en poire; ils sont recouverts d'une faible efflorescence.

Copal de Singapour

On le rencontre en masses et en larmes sans transparence, dont la nuance varie du jaune au brun; elles ont un aspect laiteux et une légère efflorescence blanche. La cassure conchoïdale est vitreuse. La saveur est térébenthinée, l'odeur fait défaut.

Copal de Loango

On le trouve en morceaux ayant parfois de 30 à 40 centimètres de longueur. Ceux-ci sont ou blancs ou jaunes ou rouges. Leur surface est ou nette ou résineuse avec une petite efflorescence blanchâtre qui se sépare aisément; elle peut être lisse ou bossuée. La cassure est conchoïdale avec des faces très éclatantes.

COPALS DURS

Animé dure orientale

Guibourt rapporte qu'on lui a affirmé que les trois sortes de *copal dur* dites de *Madagascar*, de *Bombay* et de *Calcutta* ne sont qu'une seule et même résine recueil-

lie à Madagascar et qui est produite par l'*hymenœa verrucosa* qui, à Madagascar, se nomme *tanrouk-rouchi* et que l'on cultive à l'île de France, sous le nom de *copalier*. Le copal affecte différentes formes, suivant qu'il a été suspendu aux arbres, à l'abri de toute impureté, qu'il a été recueilli sur terre ou enfoui sous le sable. Ce dernier a lui-même divers aspects, selon qu'il est brut ou mondé à l'aide du couteau ou autrement.

On trouve dans le commerce du *copal en larmes* ou *stalactites* parfois longues et grosses comme le bras. Ce copal, dit de *Madagascar,* est lisse et poli à sa surface, transparent, d'un jaune foncé uniforme. Sa cassure est vitreuse et le couteau l'entame à peine. Il est insipide et inodore à froid. La chaleur le ramollit, le rend un peu plus élastique mais il ne s'étire pas en fils. Il fond à haute température en exhalant une odeur aromatique analogue à celle du *copahu* de *Maracaïbo.*

Le copal trouvé à terre ou enfoui dans le sable, présente, outre les fragments de terre ou de sable qui y peuvent adhérer, une croûte extérieure blanche, opaque et friable, due à l'action de l'air et de l'humidité. Quand les morceaux sont assez volumineux, on monde cette croûte, à l'aide d'un instrument tranchant : tel est le copal dit de *Bombay*. Dans d'autres cas, on débarrasse le copal de sa croûte en le faisant tremper dans une solution de carbonate de potasse, après quoi on le lave et on le fait sécher ; on obtient ainsi le *copal de Calcutta* qui se présente généralement sous forme de morceaux plats, d'un jaune très pâle ou presque incolores, très durs, vitreux et transparents à l'intérieur, mais offrant une surface terne et fortement chagrinée.

Quand on pulvérise la résine animé dure et qu'on la traite par l'alcool à 92°, elle laisse un résidu considéra-

ble, d'abord pulvérulent mais se transformant en une masse peu cohérente se divisant aisément par agitation. L'alcool bouillant la dissout un peu plus (34 à 39 0/0.)

L'éther la gonfle, la ramollit et les parties gonflées se dissolvent aisément par l'agitation, mais sans dissoudre plus de 39 0/0 du poids de la résine primitive.

Traitée par l'essence de térébenthine, elle se gonfle et devient un peu cohérente mais qu'on opère à froid ou à chaud, rien n'est soluble. En outre, 100 parties de résine ainsi traitées puis séchées, pèsent 123 au lieu de 100.

M. Duroziez, pharmacien à Paris, avait remarqué que le copal porphyrisé à l'eau et conservé à l'air, devenait soluble. M. Filhol a montré que dans cette opération, la résine absorbe de l'oxygène. Ce savant a en effet trouvé que, tandis que la composition de la résine était :

Carbone	80,42
Hydrogène	10,42
Oxygène	9,15

Le produit soumis à la double influence de l'eau et de l'air, avait la composition suivante :

Carbone.	71,34
Hydrogène.	9,22
Oxygène	16,41

Cette transformation a pour résultat de le rendre complètement soluble dans l'alcool.

Le copal ressemble beaucoup au succin. Il en diffère par les caractères suivants :

1° Il s'enflamme à la flamme d'une bougie et s'y fond complètement en tombant goutte à goutte, tandis que le succin brûle en se boursouflant et sans couler.

2° Le *copal dur*, éteint et encore chaud, exhale une

odeur analogue à celle du *copahu* de *Cayenne* (Guibourt). Le succin exhale une odeur plus forte, désagréable et de nature bitumineuse.

3° Le *copal dur*, mouillé avec de l'alcool à 80° centésimaux, devient poisseux et laisse, après évaporation, une tache blanche qui enlève de la transparence, tandis que, dans les mêmes conditions, le *succin* reste sec et transparent.

4° Par la distillation, le succin donne de l'acide succinique, tandis que le copal n'en donne pas.

M. Wiesner évalue la dureté des copals par l'emploi de sels cristallisés. Suivant cet auteur, les variétés les plus dures, telles que les copals de *Zanguebar* et de *Mozambique,* sont rayées par le sulfate de cuivre et rayent le sel gemme. Les copals de *Sierra Léone*, du *Gabon* et d'*Angola* ont la même dureté que le sel gemme, tandis que les variétés de *Benguela*, de *Kaurie* et de *Manille* sont rayées par lui.

INDUSTRIE DE LA RÉSINE

L'ARBRE A RÉSINE, SON TRAITEMENT (1)

Le pin maritime est le seul employé. Sa reproduction s'effectue soit par semis soit par plantation mais les plus beaux arbres sont toujours ceux obtenus par semis; c'est aussi le mode le plus employé.

L'ensemencement se fait à la volée. Tous les quatre

(1) D'après Adolphe Renard, *Moniteur scientifique*, 1883, p. 945.

ou cinq ans on éclaircit en coupant les jeunes arbres les moins vigoureux, de façon à permettre aux autres de se développer dans les meilleures conditions. Au bout de vingt-cinq à trente ans, les arbres se trouvent distants de 1m,50 à 2m. Tous ceux qui, à cette époque, doivent encore être abattus, sont *gemmés à mort*. Cette opération consiste à faire à l'arbre deux grandes entailles à l'opposé l'une de l'autre; on recueille la gemme qui en découle, par l'un des procédés que nous indiquerons plus loin. Dans ces conditions l'arbre s'épuise vite et au bout de quatre ou cinq ans on l'abat. Enfin on choisit encore une dernière fois les arbres les plus beaux que l'on se propose de conserver pour l'exploitation régulière, en ayant soin de les prendre équidistants d'environ 8m, et tous les autres sont gemmés à mort et abattus au bout de cinq à sept ans. Quand les arbres que l'on a conservés et auxquels on donne le nom de *pins de place*, ont atteint un diamètre de 30 à 35 centimètres, on peut commencer l'exploitation.

A l'aide d'une lame tranchante, légèrement courbe et fixée perpendiculairement à l'extrémité d'un manche en bois, on pratique, sur la base de l'arbre, du côté du levant, une incision que l'on rafraîchit tous les trois ou quatre ans. La taille commence au mois d'avril et se continue jusqu'à la fin de septembre; elle doit avoir acquis dans ce laps de temps une hauteur d'environ 0m,50. On a soin, du reste, au commencement de la saison, c'est-à-dire vers le mois de mars, d'en limiter l'étendue en enlevant la surface externe de l'écorce sur toute la partie de l'arbre qui devra être mise à nu.

L'année suivante, on continue l'entaille au-dessus de la première et ainsi de suite pendant cinq années consécutives jusqu'à ce que l'on soit arrivé à une hauteur de 2m,50

à 3^m. On recommence alors la même opération sur la partie de l'arbre exposée au midi et après en avoir fait le tour, on revient à l'emplacement de la première entaille qui a eu le temps de se cicatriser.

Dans une exploitation bien conduite, un arbre peut ainsi être gemmé pendant plus de deux cents années consécutives.

RÉCOLTE DE LA GEMME

L'ancien procédé, le plus simple, consiste à pratiquer dans le sol, à la base de l'arbre, une petite cavité dans laquelle la gemme vient se réunir. Quand l'entaille est voisine du sol, la récolte se fait dans d'assez bonnes conditions, mais, au bout de trois ans, quand l'incision a acquis une longueur un peu considérable, la gemme n'arrive plus que très difficilement jusqu'à terre. Sous l'influence du vent et de la chaleur solaire, la plus grande partie de l'essence se volatilise ou se résinifie et la récolte devient insignifiante.

Le nouveau procédé, dit procédé Hughes, du nom de son inventeur, remédie en partie à ces inconvénients et présente en outre l'avantage de fournir une gemme beaucoup plus pure et exempte de terre et de débris végétaux. Il consiste à appliquer contre l'arbre, à l'aide d'une pointe en fer, un petit pot que l'on place chaque année au-dessous de l'entaille nouvelle. La gemme ainsi récoltée, ayant un chemin moindre à parcourir pour se rendre dans son récipient, est toujours plus riche en essence que celle fournie par l'ancien système.

La cueillette de la gemme se fait tous les quinze ou vingt jours. Le pot est d'abord vidé dans un récipient de 40 à 50 litres de capacité que l'on transvase dans un

bassin plus grand, enfoncé dans le sol, de la contenance de 4 à 500 litres où l'on vient remplir les barriques au moment de la vente.

Au mois d'octobre, on récolte en outre sur les pins, la gemme restée solide à la surface des entailles. Cette gemme peut être réunie à la précédente pour être soumise comme elle à la distillation, mais en général, elle est conservée dans cet état pour être livrée directement au commerce sous le nom de galipot ou barasse.

FABRICATION DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

La gemme est la matière première de la fabrication de l'essence de térébenthine, c'est un mélange ou plutôt une dissolution de colophane dans l'essence. Sous l'influence de la chaleur, celle-ci se volatilise et la colophane reste comme résidu.

La distillation industrielle de la gemme s'effectue dans de petites usines situées le plus souvent au milieu de la forêt.

La campagne commence au mois de mai pour se terminer en octobre.

La gemme, à son arrivée à l'usine, est transvasée dans deux grandes barques en bois de la contenance d'environ 35.000 litres. A l'aide d'une sorte de casserole fixée à l'extrémité d'un manche en bois on puise la matière dans ces bacs pour l'introduire dans deux chaudières en cuivre, dites chaudières préparatoires, de la contenance de 2.500 litres et chauffées à feu nu. On fait bouillir à petit feu pendant toute une journée; l'eau se réunit à la partie inférieure, tandis que les matières étrangères telles que feuilles, branches, copeaux de bois, remontent à la sur-

face, on les enlève au moyen d'une écumoire et on les met à égoutter sur des filtres en paille, disposés au-dessus de la seconde chaudière. Le soir on laisse tomber le feu et on abandonne la chaudière à elle-même. Le lendemain matin, la gemme, ainsi débarrassée de l'eau qu'elle retenait en suspension (12 à 15 0/0) et des matières terreuses et ligneuses qu'elle contenait, est introduite dans un récipient en cuivre d'une contenance de 300 litres. Ce bassin porte à sa partie inférieure un tuyau muni d'un robinet, qui vient déboucher à 20 centimètres du fond de l'alambic dans lequel doit s'effectuer la distillation. Cet alambic est en cuivre, chauffé à feu nu ou sur une voûte et muni d'un serpentin qui plonge dans un récipient en bois, plein d'eau. On y fait arriver les 300 litres de gemme et on chauffe fortement. L'essence distille et au bout de 15 ou 20 minutes, on fait arriver dans l'appareil, par un robinet placé à sa partie supérieure, environ 80 à 100 litres d'eau chaude.

Cette addition d'eau a pour but de faciliter la volatilisation de l'essence. Le produit distillé est reçu dans un récipient en tôle, muni, à sa partie supérieure, d'un tuyau de trop-plein, par lequel l'essence, plus légère que l'eau, va se rendre dans les fûts destinés à la recueillir.

Lorsque le liquide sortant du serpentin ne renferme plus d'essence en quantité notable, on arrête l'arrivée de l'eau, on continue encore la distillation pendant quelques instants et l'opération est terminée. Le rendement en essence varie avec la saison; il est d'environ 15 à 18 0/0 du poids de la gemme. On débouche alors le tuyau de vidange placé au fond de la chaudière et on coule le brai dans un bac en tôle après l'avoir fait passer sur une plaque de cuivre percée de trous, pour éliminer les diverses impuretés qu'il pouvait contenir. L'appareil est alors

prêt pour une nouvelle opération que l'on met en marche aussitôt sans le laisser refroidir. On peut de cette façon effectuer huit à dix distillations par jour.

FABRICATION DE LA COLOPHANE ET DE LA RÉSINE

Le brai, obtenu dans l'opération précédente, est coulé dans des fûts en bois où il se solidifie. Celui provenant de la gemme recueillie par le procédé Hughes est livré au commerce sous le nom de colophane jaune et celui obtenu avec la gemme recueillie par l'ancienne méthode est vendu sous le nom de brai clair. Les brais de qualité inférieure ou brais noirs, sont obtenus par la même méthode, mais résultent de la distillation de la partie la moins pure de la gemme que l'on recueille au fond des chaudières préparatoires.

Le brai, au lieu d'être introduit directement dans les tonneaux, peut être utilisé pour la préparation de la résine. A cet effet on le coule dans un bac spécial et, alors qu'il est encore liquide, on y ajoute, par 10 à 20 litres à la fois, une proportion de 12 à 15 0/0 d'eau chaude. On brasse énergiquement le mélange avec des bâtons jusqu'à ce que toute la masse soit devenue opaque et bien homogène, puis on la coule par un conduit en sable dans des moules de forme cylindro-conique également en sable où elle se solidifie. La résine ainsi obtenue est de nuance jaune pâle et est employée sous le nom de résine jaune ou résine de boutique pour la confection des chandelles de résine.

Quant aux filtres de paille sur lesquels ont été déposées toutes les impuretés recueillies à la surface des chaudières préparatoires, on les introduit avec les détri-

tus restés à la surface, dans un four à peu près semblable à nos fours à chaux. On y met le feu : une partie du produit brûle et détermine la liquéfaction de la gemme qui s'écoule par un orifice, placé à la partie inférieure du four, dans un récipient plein d'eau. Cette gemme soumise à la distillation fournit environ 10 0/0 de son poids d'essence.

FABRICATION DES HUILES DE RÉSINE

Dans de grandes chaudières hémisphériques, en fonte, chauffées sur voûte, on introduit 1.800 kilogrammes de brai, 1,5 ou 2 0/0 de chaux qui a pour but de donner plus de fluidité aux huiles. On recouvre la chaudière d'un dôme en cuivre qu'on lute avec de l'argile et qu'on met en communication avec un serpentin également en cuivre, disposé dans une cuve en bois remplie d'eau froide. Le chauffage des chaudières est effectué avec du bois de pin. On commence l'opération à 3 heures du matin; on chauffe fortement au début et au bout de deux ou trois heures, la distillation commence, On modère alors le feu que l'on maintient jusqu'à 7 heures du soir. Les produits distillés sont recueillis dans un petit récipient en tôle, muni à sa partie supérieure, d'un tube qui permet de les envoyer dans les fûts destinés à les recueillir. Au commencement de l'opération, il se dégage de l'eau que l'on fait écouler par un petit robinet placé à la partie inférieure du récipient en tôle puis on recueille environ 25 kilogrammes d'essence et environ 1.600 kilogrammes d'huile; à la fin de l'opération le fond de la chaudière doit être porté au rouge sombre. Il reste un résidu solide et charbonneux qu'on est obligé d'enlever à coups de pic après chaque opération.

Le rendement total en huile et essence est d'environ 80 à 85 0/0. Pendant toute la durée de l'opération, il se dégage en abondance des gaz combustibles.

Les huiles de résine ainsi obtenues ne sont pas toutes identiques pendant tout le temps que dure la distillation. On les classe généralement, d'après leur couleur, en trois catégories : les huiles blondes, les huiles bleues et les huiles vertes.

Les huiles blondes sont les plus abondantes (1.100 à 1.200 kilogrammes). Elles sont de couleur jaune brunâtre, assez fluides. Leur densité varie de 990 à 1.000. Elles sont incongelables, même par les plus grands froids ; elles possèdent des qualités lubrifiantes mais présentent le grave inconvénient de se résinifier assez rapidement au contact de l'air, ce qui, avec leur odeur, en a toujours limité considérablement l'emploi. Les compagnies de chemin de fer et les exploitations minières en font une assez grande consommation pour le graissage de leurs machines, après les avoir mélangées, dans la proportion de 25 à 50 0/0 d'huile de colza ou d'huile minérale. Elles sont également employées soit seules, soit mélangées à l'huile de lin pour la confection des encres d'imprimerie.

Les huiles bleues sont constituées par les produits qui passent à la distillation immédiatement après l'huile blonde. Ces huiles sont plus colorées et présentent une fluorescence bleue très prononcée. Leur densité est d'environ 990 à 1.000. Enfin, lorsque l'opération touche à sa fin, on recueille les huiles vertes qui sont encore de nuances plus foncées et douées d'une belle fluorescence verte. Elles sont toujours mélangées à une forte proportion d'eau dont il est souvent difficile de les débarrasser.

Ces huiles, ainsi que les précédentes, sont plus fluides que les huiles blondes, elles contiennent en effet une plus forte proportion d'essence dont la présence est due à un commencement de pyrogénation que subit la colophane par suite de la haute température à laquelle sont alors soumis les appareils distillatoires.

Les huiles bleues et vertes sont surtout employées pour le graissage.

Quant aux essences, dont la proportion est d'environ 1 à 2 0/0 du poids de la colophane, elles possèdent une odeur très prononcée, sont de couleur brunâtre; leur densité est d'environ 950; elles se résinifient assez rapidement à l'air, à la façon de l'essence de térébenthine. On les utilise parfois pour remplacer cette dernière dans la confection des peintures extérieures et pour le nettoyage des machines.

Les huiles de résine ainsi obtenues sont généralement troubles et légèrement opalines par suite de la présence d'une petite quantité d'eau interposée. Pour les rendre limpides, M. Durou, de Mont-de-Marsan, a proposé de les abandonner pendant quelque temps dans de vastes réservoirs disposés sous des toitures vitrées exposées au soleil; grâce à la double influence de la chaleur et de la lumière, l'huile se clarifie assez rapidement, surtout en été, et subit en même temps une légère décoloration. On peut arriver au même résultat par une rectification. On fait usage dans ce cas des mêmes appareils que ceux employés pour la distillation de la colophane. L'opération doit être conduite lentement. On recueille d'abord une certaine quantité d'essence que l'on met à part puis on distille de l'huile parfaitement claire. Cette distillation occasionne toujours un déchet de 6 à 8 0/0.

Pour enlever aux huiles de résine leur odeur qui,

dans bien des cas, constitue un obstacle à leur emploi dans l'industrie, on a proposé un certain nombre de procédés. On obtient de bons résultats en lavant à la soude et faisant suivre ce lavage d'un battage à l'acide sulfurique.

Lorsque l'on a en vue la préparation des huiles destinées à la préparation des graisses à voitures, la distillation du brai doit être menée très rapidement et ne pas durer plus de quatre heures. Le produit ainsi obtenu renferme une notable proportion de résine entraînée mécaniquement; on lui a donné le nom d'huile forte.

COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DES PRODUITS PROVENANT DE L'INDUSTRIE DE LA RÉSINE

Essence de térébenthine

L'essence du commerce est ordinairement jaunâtre; cette coloration résulte de la présence de matières résineuses dues à la haute température mise en œuvre pendant la distillation de la gemme. Évaporée sur une lame de verre, elle laisse un résidu poisseux. L'essence pure constitue un liquide incolore limpide, fluide ayant une odeur particulière. Sa densité est de 0.872 à 12° et son point d'ébullition 165°,8. Elle rougit généralement le papier de tournesol, ce qui est dû à la présence d'une petite quantité d'acide succinique. C'est un liquide volatil, inflammable, brûlant avec une flamme éclatante et fuligineuse. Elle est peu soluble dans l'alcool. Abandonnée à l'air, elle absorbe de l'oxygène. De Saussure a constaté qu'un semblable liquide, exposé pendant quatre mois à l'air, avait absorbé vingt fois son volume d'oxygène. Sa formule chimique est $C^{10}H^{16}$. Elle est soluble dans l'alcool absolu,

l'éther, la benzine, le chloroforme et le sulfure de carbone.

Dans le commerce on connaît l'essence française, l'essence allemande (qui vient de la térébenthine de Venise) et l'essence anglaise ou américaine. Cette dernière a une propriété spéciale signalée par M. Winckler : elle sert à laver les panneaux déjà vernis dans de mauvaises conditions, sans altérer ni dissoudre la couche déjà posée.

Essence de résine

M. Adolphe Renard a examiné des essences ayant subi une rectification jusqu'à 360° pour les débarrasser des huiles lourdes avec lesquelles elles sont toujours mélangées. Il a trouvé qu'elles sont formées en grande partie d'hydrocarbures et renferment aussi de petites quantités d'aldéhydes et d'acides de la série grasse.

Voici la liste des principaux corps reconnus par cet auteur :

Hydrocarbures

	Points d'ébullition.
Hydrure d'amyle C^5H^{12}	35-38
Amylène C^5H^{10}.	35-40
Hydrure d'héxyle C^6H^{14}	64-66
Hexylène C^6H^{12}.	67-70
Hexahydrure de toluène C^7H^{14}	95-98
Heptène ou tétrahydrure de toluène C^7H^{12} .	103-105
Toluène C^7H^8	111
Hexahydrure de xylène C^8H^{16}	120-123
Octène ou tétrahydrure de xylène C^8H^{14} .	129-132
Xylène C^8H^{10}	136
Hexahydrure de cumène C^9H^{18}.	147-150
Nonène ou tétrahydrure de cumène C^9H^{16} .	155
Cumène C^9H^{12}.	151
Térébenthène $C^{10}H^{16}$	154-157
Térébenthène $C^{10}H^{16}$	171-173

Hexahydrure de cymène $C^{10}H^{20}$. 171-173
Cymène (méthylpropylbenzine) $C^{10}H^{14}$ . . 175-178
Méta-éthylpropylbenzine $C^{11}H^{16}$. 193-195
Dioctène $C^{16}H^{28}$ . . . . Vers 260

Aldéhydes

Aldéhyde isobutyrique. 60-62
Aldéhyde valérique. 96-98

Acides

Acide isobutyrique. 153-155
Acide valérique 173-175

Mais on peut considérer que la majeure partie de ces essences légères de résine est constituée par deux térébenthènes et l'heptène.

Huiles de résine

Les huiles de résine entrent en ébullition à une température supérieure à 300°. Suivant la marche de la distillation, elles renferment des proportions variables de produits résineux acides que la soude enlève facilement.

Traitées par l'acide sulfurique, elles se scindent en deux produits distincts, l'un insoluble dans l'acide qui, lavé à la soude et rectifié, fournit une huile peu oxydable à l'air et complètement inattaquable par l'acide sulfurique, l'autre soluble dans cet acide d'où elle se sépare par addition d'eau et qui se résinifie très rapidement à l'air en absorbant de l'oxygène.

Les huiles jaunes de résine ont un point d'ébullition compris entre 300 et 360° ; leur densité est d'environ 0.980. Elles se résinifient rapidement à l'air et sont en grande

partie constituées par un mélange de ditérébenthyle (1) $C^{20}H^{30}$, (dont le pouvoir rotatoire est de 59° pour une colonne de 10 centimètres et la lumière du sodium; son indice de réfraction = 1,53), de ditérébenthylène $C^{20}H^{28}$ (Densité à 12° = 0.9821. Pouvoir rotatoire pour une colonne de 10 centimètres + 4°) et de didécène $C^{20}H^{36}$ bouillant de 330 à 335°, d'une densité à + 12° égale à 0.9362. Son pouvoir rotatoire est de — 2° pour une colonne de 10 centimètres. Ces produits entrent dans la composition des huiles de résine à peu près dans les proportions suivantes :

Ditérébenthyle	$C^{20}H^{30}$	80 0/0
Ditérébenthylène	$C^{20}H^{28}$	10 0/0
Didécène	$C^{20}H^{36}$	10 0/0

HUILES SICCATIVES

GÉNÉRALITÉS

Le nom d'huiles grasses est réservé à toute une catégorie de produits, généralement fluides à la température ordinaire et qui ont la propriété de tacher le papier sans que l'action de l'air ou de la chaleur fasse disparaître cette tache. Ce sont des corps complexes qui résultent le plus souvent de l'union d'un alcool particulier, la glycérine, avec des corps acides appartenant à la classe des acides gras. Les alcalis caustiques détruisent facilement

(1) A. Renard, *Moniteur Scientifique*, 1888, p. 748.

ces combinaisons; ils réagissent sur les acides gras et s'y combinent en produisant des savons tandis que la glycérine, mise en liberté, se sépare.

Ces huiles grasses ont toutes des propriétés communes : elles sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool (à l'exception de l'huile de ricin), solubles dans l'éther et les huiles essentielles. Elles sont plus légères que l'eau et brûlent aisément.

Les acides gras sont d'ailleurs différents suivant qu'ils sont saturés ou non. Dans le premier cas ils appartiennent au type de l'acide stéarique et, à l'état de pureté, se concrètent facilement à la température ordinaire. Dans le second cas, au contraire, ils se rattachent au type de l'acide oléique et, comme ce dernier, sont généralement fluides à la température habituelle, parfois ils représentent des corps encore moins saturés que ce dernier, répondant par exemple à la formule $C^nH^{2n-4}O^2$ et jouissant de propriétés spéciales, notamment celle de se saturer en absorbant l'oxygène de l'air.

L'air agit différemment sur les huiles grasses; les unes sous son influence, restent limpides et ne paraissent pas subir de modifications autres que le rancissement, tandis que les autres *se dessèchent* et se transforment en une substance transparente, jaunâtre, flexible qui se forme d'abord à la surface de l'huile et ralentit sa dessication. On a donné à cette dernière catégorie de substances, le nom d'huiles grasses siccatives. Ces huiles grasses sont les seules employées par le fabricant de vernis et le rôle important qu'elles jouent dans la préparation des vernis est cause qu'elles ont été le sujet de nombreuses études.

En effet, l'huile grasse ne contribue pas seulement à donner aux vernis la siccativité que l'on recherche, elle intervient encore pour augmenter sa souplesse, sa trans-

parence et lui donner une teinte ambrée. De la qualité de l'huile dépend en grande partie celle du vernis.

On s'est longtemps demandé quels étaient les principes particuliers qui rendaient une huile grasse siccative. Les premiers travaux importants publiés sur ce sujet ne remontent qu'à une trentaine d'années ; ils sont dus à Mulder qui, à cette époque exposait dans sa « chimie des huiles siccatives » le résultat de ses investigations se rapportant surtout à l'huile de lin. Cet auteur envisageait les huiles siccatives comme des mélanges de glycérides d'acides gras solides ou liquides, saturés ou non. Il avait reconnu que les acides solides de l'huile de lin se composaient d'acide palmitique $C^{16}H^{32}O^2$, d'acide myristique $C^{14}H^{28}O^2$ et d'acide laurique $C^{12}H^{24}O^2$ et il admettait que le principal des acides liquides est un acide non saturé, de la formule $C^{16}H^{28}O^2$ auquel il a donné le nom d'acide linoléique. Le même corps avait été analysé et décrit au même moment par Schuler, qui lui avait attribué une composition identique. Néanmoins Schuler ayant constaté, que les sels métalliques de l'acide linoléique accusaient à l'analyse des nombres trop bas pour les oxydes combinés, se trouva conduit à admettre comme probable l'existence concomittante d'un autre acide non saturé, plus riche en carbone et qu'il pensait pouvoir représenter par la formule $C^{18}H^{34}O^2$. Restait à savoir si cet acide était ou de l'acide oléique ou un isomère. La difficulté de séparer les acides gras liquides entre eux, ne permit pas à Mulder de se prononcer à cet égard.

Après avoir constaté que les huiles de lin, de chanvre, de chènevis et de noix, contiennent de 10 à 15 0/0 d'acides gras saturés de la formule $C^nH^{2n}O^2$ alors que l'huile de coton en renferme 30 0/0, Mulder chercha à

étudier les réactions qui se passent quand une huile est exposée à l'air. Ses principales conclusions sont résumées de la façon suivante :

« Lorsqu'on étend une solution éthérée de linoléate de plomb sur des plaques de verre et qu'on expose la couche mince de savon plombique à l'air, il se forme au bout de peu de temps le sel de plomb de l'acide oxylénique $C^{16}H^{26}O^5$. Par l'oxydation dans les mêmes conditions de l'acide linoléique, on obtient un hydrate $C^{16}H^{26}O^5,H^2O$ qui, par l'action de la chaleur, des acides ou des alcalis, se transforme en acide oxylinique rouge $C^{16}H^{26}O^5$. Ce composé repasse à la modification incolore sous l'action des rayons solaires. »

Le phénomène de l'oxydation de l'huile de lin, dit le même chimiste, commence par la glycérine et se porte ensuite sur l'acide linoléique. Celui-ci fixe de l'oxygène et se transforme en un anhydride d'acide oxylinoléique. Ce corps est insoluble dans l'éther (linoxyne). Le phénomène ne s'arrête pas là et l'oxydation se porte ensuite sur l'acide oléique, plus tard sur les acides palmitique et myristique.

« Le produit oxydé conserve son élasticité aussi longtemps qu'il contient encore ces derniers acides (oléique, palmitique, myristique) ; mais une fois ceux-ci oxydés, la masse devient friable, cassante et la couleur qui a pu être incorporée à l'huile de lin ne se trouve plus protégée contre l'action de l'air. Le vernis ou la couleur perd, suivant l'expression de Pettenkofer, son individualité et ses qualités premières. »

L'expérience montre que l'action de la chaleur active la dessication de l'huile, ce qui peut s'expliquer par une double action ; d'une part, l'huile devenant plus fluide, l'oxygène pénètre mieux la masse ; d'autre part, l'oxyda-

tion est accélérée, comme on le constate, en exposant comparativement à l'air, à température ordinaire et à 50°-60°, de l'huile étendue en couche mince.

M. A. Livache [1] a pensé, pour activer l'oxydation, à augmenter artificiellement la fluidité de l'huile par l'emploi d'un dissolvant convenable : en prenant, par exemple, parties égales d'huile manganésée et de benzine et en agitant, en vase clos, ce mélange avec de l'air, on constate qu'une absorption rapide d'oxygène se produit, absorption qui est activée par l'emploi d'une chaleur modérée de 40°-50°. Si l'on renouvelle l'air, de manière à fournir la quantité d'oxygène nécessaire pour produire l'oxydation complète de l'huile, quantité qui ne représente pas moins de 14 à 15 pour 100 du poids de l'huile employée, on voit bientôt le mélange s'épaissir, et si l'on vient finalement à le soumettre à la distillation, on obtient, après séparation du dissolvant, un produit qui, par refroidissement, se prend en un corps solide, bien sec et parfaitement élastique. On comprend, en outre, qu'on puisse, en ne poussant pas l'opération jusqu'à sa limite extrême, obtenir telle absorption d'oxygène que l'on jugera convenable et donner ainsi naissance à des produits, soit liquides, soit plus ou moins épaissis, intermédiaires entre l'huile mise en expérience et l'huile solide à son maximum d'oxydation. Ce dernier produit (linoxyne de Mulder) est caractérisé par son élasticité remarquable, par son absolue insolubilité dans l'eau, l'alcool, l'éther, par sa saponification presque instantanée, à froid, au moyen de la potasse. Si, après saponification de l'huile ainsi oxydée, on cherche à en extraire les acides gras, on constate que les acides gras solides ne sont pas modifiés,

(1) Livache, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 3 décembre 1883.

tandis qu'au contraire l'acide gras liquide a presque complètement disparu, en donnant naissance à des produits visqueux, caractérisés par leur solubilité dans l'eau et les divers sels qu'ils peuvent former.

L'étude de cette linoxyne avait été commencée par Cloëz ; il y signalait des acides gras et un corps insoluble qu'il pensait être un principe immédiat défini. M. Ach. Livache (1) a repris l'étude de ce produit solide, en étudiant d'abord l'action des liquides employés généralement comme dissolvants des matières grasses. Voici le résultat de ses observations :

« Lorsqu'on plonge simplement le produit d'oxydation des huiles siccatives dans les divers dissolvants, on ne constate pas d'action sensible. Si le contact est prolongé, on voit, avec la plupart de ces dissolvants, la transparence augmenter et la matière se gonfler. Emploie-t-on, par exemple, la benzine dont l'action est la plus énergique, on observe, en y plongeant un petit prisme découpé dans de l'huile oxydée, que les dimensions peuvent arriver à doubler, sans déformation, tandis que le liquide se colore sensiblement.

« Mais, si l'on vient à broyer de l'huile oxydée avec une petite quantité de ces dissolvants, on constate immédiatement une action toute différente. Avec la benzine, par exemple, on voit le produit solide augmenter rapidement de transparence, se gonfler, puis bientôt se diviser facilement en fragments pouvant atteindre une finesse extrême en formant une véritable pâte. Si l'on ajoute un excès de liquide, celui-ci se colore en jaune, et les fragments qui semblaient s'être réunis pour former une masse

(1) Livache, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 20 juillet 1891.

continue se remettent immédiatement en suspension.

« Avec l'éther, l'essence de térébenthine, l'acétone, l'éther acétique, le sulfure de carbone, on a une action semblable; la pulvérisation est plus ou moins rapide, mais la matière se broiera en fragments d'autant plus ténus que le broyage sera plus prolongé, ayant plus ou moins de transparence et restant gonflés de liquide, tandis que le liquide en excès, qui se sépare par le repos, a pris une coloration jaune.

« Si l'on continue à broyer dans la benzine le produit d'oxydation de l'huile, en renouvelant le dissolvant employé jusqu'à ce que celui-ci ne se colore plus, on constate que l'on sépare cette matière en deux parties : d'un côté, une partie insoluble, transparente, gonflée, et, d'autre côté, une partie soluble qui donne au liquide sa coloration. Vient-on à sécher séparément la substance gonflée, on obtient une masse élastique, mais très friable sous le doigt, donnant de petits fragments n'ayant pas de tendance à se réunir les uns aux autres. Par contre, en évaporant le dissolvant, on trouve un résidu solide, happant au doigt et se ramollissant à très faible température.

« De ce qui précède, on voit qu'il y a une grande analogie, au point de vue physique, entre le produit d'oxydation des huiles siccatives et le caoutchouc. Tous deux se gonflent, dans certains liquides, en prenant une transparence telle qu'en prolongeant suffisamment l'expérience, ils semblent se dissoudre; mais, en réalité, sur deux éléments constitutifs, un seul se dissout, tandis que l'autre élément se gonfle et se désagrège. Si l'on vient à évaporer le liquide, l'élément solide, dissous dans ce liquide qui baigne les fragments insolubles, agit comme un véritable ciment pour les réunir et donner finalement une masse feutrée élastique et continue.

« Si l'on emploie un liquide n'agissant que faiblement sur ce ciment, c'est le cas de l'essence minérale, la pulvérisation est encore facile; mais on obtient des flocons qui se séparent rapidement du liquide en excès, formant un dépôt non transparent, d'un blanc grisâtre, dont les éléments se réunissent facilement; le liquide en excès ne présente aucune coloration, et, après évaporation, on constate que la quantité de matière dissoute était très peu importante, ce qui explique que, dans ce cas, les fragments tendent à se souder au sein même du liquide qui les entoure.

« Au point de vue industriel, on peut espérer tirer de nombreuses applications de l'observation de ces faits. Lorsque, en effet, on veut recouvrir une surface avec une huile siccative, l'huile que l'on emploie a été généralement cuite et est fortement épaissie; l'oxygène pénètre alors difficilement dans la masse, agit surtout à la surface, et il se forme bientôt une pellicule solide qui protège l'huile placée au-dessous contre une action ultérieure de l'oxygène. On cherche bien à y remédier, soit en rendant l'huile plus fluide par addition d'essence de térébenthine ou en faisant intervenir la chaleur, soit en mettant des couches plus minces dont il faudra superposer un plus grand nombre; mais, dans le premier cas, l'oxygène n'agit pas toujours complètement avant le départ du dissolvant, et on se retrouve dans les conditions précédentes d'épaississement; dans le second cas, il y a augmentation de travail pour avoir l'épaisseur voulue. Enfin, dans certaines industries, il est difficile d'employer une huile trop fluide, qui est absorbée par les objets au lieu de former uniquement une couche élastique et continue à leur surface.

« Aujourd'hui, l'industrie peut fournir de grandes

quantités d'huile oxydée solide qui entre dans la préparation de certains enduits imperméables. Sur des toiles tendues verticalement, représentant plusieurs milliers de mètres superficiels, on fait tomber de l'huile, qui ne présentant qu'une épaisseur très faible, absorbe rapidement la quantité d'oxygène nécessaire pour se transformer en un produit solide; l'absorption d'oxygène est, du reste, facilitée en opérant dans des chambres chaudes. La continuité des opérations, qui se font presque automatiquement, permet d'avoir à peu de frais une superposition de pellicules parfaitement sèches, soudées les unes aux autres et constituant une masse de plusieurs centimètres d'épaisseur. On comprend facilement qu'on pourra, avec ce produit solide et des dissolvants appropriés, préparer soit des pâtes d'huile oxydée, analogues aux pâtes de caoutchouc, quand on prendra seulement le produit gonflé dans le dissolvant, soit des mélanges d'une fluidité suffisante pour les applications les plus diverses, quand on mettra en suspension, dans un excès de liquide, les fragments gonflées, amenés par broyage à la finesse nécessaire. Il suffira d'évaporer le dissolvant pour avoir comme résidu l'huile oxydée solide, parfaitement sèche dans toute sa masse, quelle que soit l'épaisseur, puisque cette huile, au moment où on l'emploie, a déjà fixé tout l'oxygène qu'elle est capable d'absorber.

« On pourra enfin combiner ces pâtes d'huile oxydée avec des pâtes de caoutchouc, ou des dissolutions de gutta-percha et autres substances solubles dans les dissolvants employés, de manière à obtenir après évaporation, des produits homogènes présentant des propriétés remarquables qui participent de celles des diverses substances employées. »

Les acides gras non saturés de l'huile de lin, ont été

l'objet des investigations de MM. Bauer et Hasura [1] qui ont poursuivi cette étude, tantôt en collaboration, tantôt seuls [2].

Ils sont parvenus à fixer la composition des acides gras non saturés des huiles siccatives, grâce à un nouveau procédé que l'un d'eux décrit de la façon suivante :

« En faisant agir le brome sur l'acide oléique de l'huile de chanvre en dissolution dans l'acide acétique cristallisable, j'ai obtenu, à côté des produits bromés liquides, deux combinaisons solides bien caractérisées : l'une fond à 114-115°, se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique glacial ; elle cristallise de ses solutions alcooliques étendues en feuillets à éclat nacré dont la composition répond à la formule $C^{18}H^{32}O^{2}Br^{4}$. La deuxième substance est difficilement soluble dans les mêmes dissolvants ; elle se sépare de sa solution alcoolique en petites aiguilles microscopiques. Son point de fusion est à 177° et sa composition est exprimée par $C^{18}H^{30}O^{2}Br^{6}$. La solution alcoolique de ces produits bromés, traitée par le zinc donne deux acides non saturés $C^{18}H^{32}O^{2}$ et $C^{18}H^{30}O^{2}$. Le premier peut fixer quatre atomes et le second six atomes d'iode, quand on les traite par la liqueur de Hüble (solution alcoolique d'iode, d'iodure de potassium et de chlorure de mercure). Le nom d'acide linoléique a été réservé au premier de ces corps et on a appelé le second acide linolénique.

Ces acides ont été soumis à l'oxydation, en solution alcaline par le permanganate de potasse, et ils ont donné :

L'acide linoléique..... de l'acide sativique $C^{18}H^{36}O^{6}$;

L'acide linolénique..... de l'acide linusique $C^{18}H^{37}O^{8}$.

(1) Bauer et Hasura, *Bulletin de l'Académie de Vienne.*

(2) *Zeitschrift für Chem.* 1888, p. 312, et *Moniteur Scientifique*, 1889, p. 129.

L'acide sativique est un acide pentavalent, monobasique, renfermant un groupe carboxyle et quatre groupes alcooliques (hydroxyles) $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$.

L'acide linusique renferme 1 groupe carboxyle et 6 groupes hydroxyles. Il est monobasique.

Le même auteur a trouvé que, dans des conditions identiques, l'acide ricinoléique $C^{18}H^{33}O^{2}(OH)$ engendrait l'acide trioxystéarique $C^{18}H^{33}O^{2}(OH)^{3}$. Saytzeff en oxydant par le permanganate l'acide oléique $C^{18}H^{34}O^{2}$ avait obtenu l'acide dioxystéarique $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$ et avec l'acide élaïdique il avait produit l'acide isodioxystéarique $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$.

L'examen de ces résultats permit à Hazura de conclure que les acides gras non saturés, oxydés en solution alcaline par le permanganate de potasse, s'additionnent d'autant de groupes (OH) qu'ils contiennent de valences libres, et se transforment en acides gras hydroxylés saturés, ayant le même nombre d'atomes de carbone dans leur molécule.

C'est là la base de la nouvelle méthode d'analyse qu'il a appliquée de la façon suivante :

On saponifie l'huile, graisse ou corps gras, et l'on dissout dans l'eau le savon formé. La solution neutralisée est précipitée par l'acétate de plomb. Le savon de plomb est extrait à l'éther, et la solution éthérée renfermant les sels de plomb des acides non saturés est précipitée par l'acide sulfurique étendu. On ajoute pour 30 grammes d'acides gras liquides, obtenus de cette façon, 36 *cc.* de lessive de potasse caustique, de densité 1,27. On étend à 2 litres d'eau et l'on oxyde en introduisant par petites portions, très lentement et en remuant sans cesse, 2 litres de liqueur permanganique à 1,5 0/0 de sel sec. Quand le peroxyde de manganèse s'est séparé, on filtre la liqueur

incolore qui renferme les sels de soude des acides formés. Il ne reste plus qu'à fixer la composition des acides gras hydroxylés saturés et l'on déduit du nombre d'atomes de carbone et d'hydroxyles qu'ils renferment, le nombre d'atomes de carbone et de valences libres des acides non saturés dont ils proviennent.

On a trouvé que 1.000 grammes des acides gras liquides provenant des diverses huiles siccatives suivantes, donnaient :

1.000 gr. d'acides liquides dérivés des huiles :	ONT FOURNI EN GRAMMES		
	Acide dioxystéarique $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$	Acide sativique $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$	Acides linusique et isolinusique $C^{18}H^{30}O^{2}(OH)^{6}$
« de lin......	1.2	6.5	20.3
« — chanvre.	4 0	24.0	2.5
« — noix	2 5	25 0	2.0
« — chenevis.	8.5	18.5	0.3
« — coton ...	23.0	31.5	»

Les divers résultats obtenus permettent de regarder les huiles siccatives étudiées comme renfermant :

	ACIDE LINOLÉNIQUE	ACIDE ISOLINOLÉNIQUE	ACIDE LINOLÉIQUE	ACIDE OLÉIQUE
Huile de lin	15 0/0	65 0/0	15 0/0	5 0/0
» chanvre.	15 0/0		70 0/0	15
» noix....	13 0/0		80 0/0	7 0/0
» chènevis	5 0/0		65 0/0	30 0/0
» coton...	»		60 0/0	40 0/0

Le simple raisonnement fait prévoir que les huiles les plus siccatives seront celles qui renferment le moins d'acides saturés et la plus grande quantité d'acides linolénique et isolinolénique, lesquels ayant 6 valences non satisfaites doivent absorber plus rapidement l'oxygène que l'acide linoléique. C'est en effet ce qu'on observe et la classification qui résulte de l'étude précédente est en complète concordance avec les faits reconnus dans la pratique, avec ceux observés par Mulder et aussi avec la classification qui résulte de l'application de la méthode d'analyse de Hübl.

Variation de la composition des huiles siccatives pendant l'oxydation

Les recherches de MM. Bauer et Hasura, aussi bien que les observations de Mulder, permettent de formuler de la façon suivante l'action de l'oxygène sur les huiles siccatives :

« 1° Les acides des huiles siccatives se comportent tous de même à l'égard de l'oxygène de l'air; seulement il y a des degrés dans la rapidité de l'absorption de l'oxygène. Celle-ci dépend des proportions relatives des acides linoléniques à l'acide linoléique dans les diverses huiles siccatives : plus les premiers y sont abondants, plus rapide est l'oxydation.

« 2° L'oxygène absorbé n'est pas seulement employé à satisfaire les valences libres des molécules non saturées : il engendre aussi et simultanément des groupements alcooliques.

« 3° Il semble y avoir parallélisme complet entre l'oxydation des acides oléiques siccatifs et l'oxydation de leurs sels.

« 4° Lorsqu'on expose des acides siccatifs pendant longtemps à l'oxydation atmosphérique ou bien qu'on les porte pendant quelques semaines à une température de 80° environ, après (ou pendant) l'oxydation, il y a formation d'anhydrides.

« Les produits d'oxydation à consistance poisseuse ou résineuse, se métamorphosent en composés solides, insolubles dans l'éther; et ceux-ci saponifiés par les alcalis, reproduisent des acides solubles dans l'éther mais il est actuellement impossible de se prononcer sur la question de savoir si ces anhydrides résultent de la condensation de deux molécules avec perte d'eau ou si au contraire, ils se forment aux dépens du groupe CO^2H et d'un oxhydrile de la même molécule.

« 5° On admet que les acides qui participent à l'oxydation des huiles et leur communiquent ainsi leurs propriétés siccatives, sont les acides linoléique et linoléniques, à l'exclusion de l'acide oléique ordinaire qui ne donne point de produits solides par oxydation à l'air.

« 6° L'oxydation des huiles siccatives commence par la glycérine, mais l'action paraît être limitée à la glycérine combinée aux acides oléique, palmitique et myristique. Ensuite, l'acide linoléique s'oxyde et se transforme en anhydride d'acide oxylinoléique. »

On doit à M. Livache [1] de très intéressants essais sur cette même question. Après avoir exposé des huiles grasses, siccatives et non siccatives à l'action de substances capables de leur faire acquérir le maximum de siccativité [2], cet auteur les a exposées en couches minces à

(1) Livache, *Comptes rendus de l'Académie*, 24 mai 1886.

(2) Les huiles employées avaient été rendues siccatives par le manganèse au moyen d'un procédé indiqué par le même auteur et dont nous parlons page 280.

l'action de l'air. L'expérience a été poursuivie pendant deux années. Chaque année, il a évalué, d'une part l'augmentation du poids, et d'autre part la proportion d'acides gras insolubles. Les résultats acquis sont consignés dans le tableau suivant :

	HUILES	AUGMENTATION de poids 0/0		ACIDES GRAS INSOLUBLES		ACIDES GRAS SOLUBLES		ÉTAT FINAL DE L'ÉCHANTILLON
		APRÈS 1 AN	APRÈS 2 ANS	APRÈS 1 AN	APRÈS 2 ANS	APRÈS 1 AN	APRÈS 2 ANS	APRÈS 2 ANS
HUILES SICCATIVES	Lin........	10.3	7.0	44.3	38.2	40.9	50.2	D'abord sec devenu légèrement visqueux.
	Noix	9.4	7.6	»	45.4	»	37.6	» devenu un peu visqueux.
	Œillette...	8.0	5.3	51.4	44.4	33.0	42.3	» se liquéfie sensiblement.
	Coton	6.3	4.5	61.7	57.6	30.9	31.9	» »
	Faine......	6.1	5.0	64.4	55.2	25.6	39.1	» happe au doigt.
HUILES NON SICCATIVES	Colza......	6.0	5.3	76.7	69.1	»	26.1	Solidifié, transparent, happe au doigt.
	Sésame....	5.2	4.8	76.8	68.7	22.2	25.0	»
	Arachide ..	5.7	5.6	72.5	66.6	24.5	29.7	Très épaissi, mais resté visqueux.
	Navette....	5.8	5.4	77.2	75.8	15.6	19 4	Solidifié, transparent, happe au doigt.
	Olive	5.3	5.7	73.1	66.2	»	28.9	Très épaissi, mais resté visqueux.

Les conclusions que cet auteur tire des chiffres précédents sont les suivantes :

En premier lieu, l'oxygène agissant sur les huiles siccatives pour les transformer rapidement en produits solides ou sur les huiles non siccatives pour les rancir lentement, convertit une partie des acides gras insolubles en acides solubles; avec le temps, cette transformation, dont l'importance est proportionnelle à la siccativité de l'huile considérée, s'accroît d'une manière continue, les acides gras à molécule élevée se dédoublant, après oxydation, en acides homologues à poids atomique moins élevé.

En second lieu, l'examen tant des produits eux-mêmes que des résultats d'analyse, montre qu'après deux années, les huiles non siccatives se rapprochent sensiblement de l'apparence et de la composition qu'avaient, après une année, certaines huiles siccatives déjà solidifiées. Cette action est relativement lente dans les conditions des expériences précédentes, mais il est à supposer que le même résultat serait obtenu plus rapidement si l'on pouvait mettre les huiles non siccatives dans des conditions telles qu'elles absorbassent plus rapidement l'oxygène; dans certains cas, ces huiles se transformeront alors en produits solides : des essais tentés dans ce sens ont déjà fourni des résultats concluants (1).

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PRÉPARATION DES HUILES A VERNIS

On sait depuis longtemps que la propriété siccative des huiles grasses spéciales, peut être accrue quand on

(1) Voyez comme complément de cet article, le mémoire de W.-N. Hartley, *Moniteur scientifique du Dr Quesneville,* 1893, p. 717.

les chauffe dans des conditions particulières ou par l'adjonction d'oxydes métalliques ou de métaux convenablement choisis.

Les travaux de Chevreul furent les premiers qui donnèrent une idée de cette action. Nous empruntons à son mémoire original, publié en 1856, dans les Annales de physique et de chimie, les conclusions les plus importantes :

Tout d'abord, il convient de constater que la peinture à l'huile siccative sèche d'autant plus vite que le milieu ambiant est plus riche en oxygène. La température influe également : à 28°, la dessication est plus rapide qu'à 18°.

L'huile de lin qui a bouilli (1) cinq heures n'a pas paru plus siccative que l'huile de lin ordinaire.

L'huile de lin chauffée pendant huit heures à une température de 70° a accru sa propriété siccative.

L'addition de litharge ou de peroxyde de manganèse accroît la propriété siccative. Le pouvoir de la litharge est, sous ce rapport, supérieur à celui du peroxyde de manganèse.

La propriété que possèdent la litharge et le peroxyde de manganèse d'augmenter la siccativité, se trouve accrue quand, au lieu d'employer de la litharge et du peroxyde de manganèse neuf, on utilise celui déjà mis en œuvre lors de la cuisson de l'huile provenant d'une opération précédente.

Le mélange d'huile de lin avec un peu plus du quart de son poids d'huile manganésée, a un pouvoir siccatif plus considérable que ne l'ont les principes du mélange pris séparément.

(1) Le terme *bouillir* employé ici, ne correspond pas à l'ébullition proprement dite, mais seulement à un état de température tel qu'il se dégage des bulles gazeuses à la surface de l'huile.

Le même auteur conclut que la siccativité donnée aux huiles par l'adjonction d'oxydes métalliques et en particulier de l'oxyde de plomb, et due à la formation d'un sel de plomb autre que l'oléate et que la solidification de l'huile est favorisée par la présence d'un excès d'huile qui sèche lentement.

M. A. Livache, s'exprime ainsi, dans une note publiée à l'Académie des sciences (1) :

« L'étude de l'action exercée par quelques *métaux, pris à l'état divisé*, sur les huiles siccatives m'a montré que la siccativité était notablement augmentée quand on emploie le plomb, et l'était encore, mais à un degré moindre, quand on fait usage du cuivre; les autres métaux, que l'on peut obtenir par précipitation de leurs dissolutions salines, ne m'ont donné que des résultats peu intéressants. On sait, d'autre part, que l'industrie obtient les huiles au maximum de siccativité en faisant agir, concurremment avec le minium ou la litharge, le manganèse pris de préférence à l'état de borate. Ces considérations m'ont conduit à tenter d'introduire dans les huiles siccatives, soit le manganèse, soit les différents métaux dont je voulais étudier l'influence, sans les prendre directement à l'état de division.

« On peut réaliser ces conditions en faisant agir sur une huile siccative lithargyrée d'après les procédés ordinaires ou traitée par le plomb divisé, comme je l'ai indiqué précédemment (2), une solution saline qui, par double décomposition, donne naissance à un sel de plomb insoluble. Si, par exemple, on agite de l'huile traitée par le plomb divisé et contenant, par suite, du plomb en dis-

(1) Livache, *Comptes rendus de l'Académie*, 2 décembre 1883.
(2) *Ibid.*, 22 janvier 1883.

solution avec une dissolution de sulfate de zinc, on obtient une huile qui ne contient plus trace de plomb, mais dans laquelle il est au contraire facile de déceler la présence du zinc; de même, en employant du sulfate de manganèse, du sulfate de cuivre, etc., on obtient des huiles débarrassées de toute trace de plomb et dans lesquelles celui-ci est remplacé par le manganèse, le cuivre, etc.

« J'ai fait de nombreux essais, en opérant par cette voie détournée, et j'ai constaté les résultats suivants, au point de vue de la dessiccation plus ou moins rapide, à l'air, de l'huile obtenue : Si l'on part d'une huile à base de plomb, qui, étalée en couche mince sur une lame de verre, sèche en vingt-quatre heures, on obtient, en substituant le manganèse au plomb, une huile qui, placée dans les mêmes conditions, sèche complètement en cinq ou six heures; en substituant au plomb le cuivre, le zinc, le colbalt, l'huile obtenue ne sèche qu'en trente à trente-six heures; enfin les huiles obtenues en substituant au plomb le nickel, le fer, le chrome, etc., ne sont complètement sèches qu'après quarante-huit heures.

« Lorsqu'on fait agir, dans ces conditions, la solution saline, du sulfate de manganèse, par exemple, on obtient une émulsion dont l'huile ne se sépare que difficilement, et il y a lieu de chauffer légèrement, à la fin de l'opération, pour effectuer le départ de l'huile. Pour remédier à cet inconvénient, j'ai eu la pensée d'opérer directement sur l'huile à base de plomb, en employant du sulfate de manganèse solide et finement pulvérisé; dans ces conditions, en agitant pendant quelque temps à froid, on arrive à substituer complètement le manganèse au plomb, et l'huile obtenue possède une siccativité excessivement énergique; une simple décantation suffit alors pour obtenir l'huile parfaitement limpide. Enfin, comme

il était à prévoir, les deux traitements par le plomb divisé et le sel peuvent être faits simultanément; cependant, dans ce cas, l'huile contient généralement, non pas uniquement du manganèse, mais aussi du plomb.

« Quelle est l'explication de ces faits? Si l'on agite de l'huile de lin crue avec du sulfate de manganèse solide, il n'en résulte aucun changement dans le degré de siccativité, mais on constate que l'huile a dissous une certaine quantité de sel. Si, au contraire, au lieu de prendre de l'huile crue, on prend de l'huile contenant du plomb en dissolution, il se produit une double décomposition, avec substitution du manganèse au plomb contenu dans l'huile et précipitation d'un sel de plomb insoluble. C'est une réaction semblable que l'on exécute inconsciemment dans l'industrie, lorsqu'on fait intervenir le borate de manganèse.

« Quel que soit le procédé employé pour introduire le manganèse dans une huile siccative, on obtient, ainsi que je l'ai dit, une huile qui, exposée à l'air en couche mince, se solidifie rapidement en cinq ou six heures; cependant, si l'on veut produire ainsi la solidification en masses épaisses, l'opération demande des mois entiers, à température ordinaire. Au début de l'expérience, on voit l'huile s'épaissir; mais bientôt il se forme à la surface une pellicule qui préserve la masse de l'oxydation; vient-on à détruire cette pellicule au fur et à mesure de sa formation, on voit l'absorption d'oxygène continuer; mais on arrive difficilement à une solidification complète; si l'on fait intervenir la chaleur, l'action est plus rapide, mais il faut encore un temps très long pour obtenir une solidification complète. »

En traitant des huiles siccatives et non siccatives par le plomb précipité et le nitrate de manganèse, décantant

et agitant avec de l'oxyde de plomb pour enlever l'excès de nitrate de manganèse, puis soumettant à l'action de l'air le produit étendu en couches minces, M. A. Livache [1] a constaté que l'augmentation de poids, rapide pour les huiles siccatives, est beaucoup plus lente pour les huiles non siccatives; mais, en donnant à l'expérience une durée exagérée de deux années, on remarque d'une part, que les huiles siccatives qui avaient notablement augmenté de poids, en donnant naissance à des corps solides et élastiques, se mettent, après une année environ, à subir une perte de poids, en même temps que la masse, précédemment bien sèche, devient légèrement visqueuse à la surface [2]; d'autre part, les huiles non siccatives, dont le poids continue à augmenter pendant un temps beaucoup plus long, s'épaississent notablement et fournissent, dans certains cas, une masse solide ne happant plus que légèrement au doigt.

Le tableau suivant indique ces variations de poids et de consistance :

Huiles siccatives

Huiles.	Augmentation de poids pour 100 — après un an.	après deux ans.	Etat final de l'échantillon après 2 ans
Lin	10,3	7,0	d'abord sec, devenu légèrement visqueux.
Noix	9,4	7,6	» devenu un peu visqueux.
Œillette	8,0	5,3	» se liquéfie sensiblement.
Coton	6,3	4,5	» »
Faine	6,1	5,0	» happe au doigt.

(1) Livache, *Comptes rendus*, 24 mai 1886.
(2) Ce fait avait déjà été signalé par Mulder.

Huiles non siccatives

Colza	6,0	5,3	solidifié, transparent, happe au doigt.
Sésame	5,2	4,8	»
Arachide	5,7	5,6	très épaissi, mais resté visqueux.
Navette	5,8	5,4	solidifié, transparent, happe au doigt.
Olive	5,3	5,7	très épaissi, mais resté visqueux.

Comme il arrive le plus généralement, que la siccativité des huiles qui jouissent de cette propriété, même au plus haut degré, n'est pas suffisante quand on les destine à la fabrication des vernis gras, les chimistes ont cherché depuis longtemps les moyens de l'exhalter. On a préconisé dans ce but divers procédés. Avant de les décrire, nous rappellerons que l'huile doit être soigneusement choisie. On prendra de préférence les huiles préparées à froid au moyen de graines convenablement mûres. Cette huile aura dû être parfaitement purifiée. Elle ne devra renfermer aucun des principes mis en œuvre pour sa purification. Enfin, on aura soin de l'abandonner assez longtemps dans les réservoirs d'où elle sera soigneusement soutirée. On n'emploiera que les trois premiers quarts. Le dernier quart, restant au fond du récipient, est tout à fait impropre à la fabrication des vernis; il sera vendu ou utilisé pour la détrempe des couleurs.

Généralement, on ne se contente pas de cette première clarification; on lui fait subir un nouveau traitement destiné à la débarrasser plus complétement des impuretés qu'elle renferme. Pour cela, on la chauffe lentement dans une chaudière, jusqu'à ce qu'elle commence à « tourner » c.à.d. à se remplir de petits grumeaux solides qui nagent dans le liquide. Cet effet se produit le plus souvent vers 175°, quand les grumeaux sont bien

formés, on éteint le feu et on abandonne au repos, dans la chaudière même, jusqu'au lendemain. Il se forme un dépôt grumeleux qui se rassemble au fond du vase et que l'huile claire surmonte. On la sépare par décantation et on l'utilise directement à la préparation des huiles à vernis.

On peut rendre les huiles siccatives par divers procédés, nécessitant la présence ou l'absence d'eau. L'action de la chaleur aussi bien que celle d'un certain nombre d'oxydes ou de sels métalliques, notamment ceux de manganèse de plomb et de zinc, abrègent beaucoup la durée de l'opération.

En exposant simplement de l'huile de lin en couches minces (2 à 3 centimètres d'épaisseur), dans des vases en plomb à fond plat, à l'action de la lumière solaire pendant plusieurs mois, on obtient un liquide épais acide, peu coloré qui, battu avec de l'eau pour éliminer les principes acides, donne, après une décantation et une nouvelle exposition pendant huit jours au soleil dans des vases en plomb, une huile claire, blanche, limpide et siccative.

La présence des corps poreux paraît très apte à faciliter la production des huiles siccatives : ainsi en pétrissant de l'huile de lin, de noix ou d'œillette avec de la neige, de manière à former des masses solides qu'on place dans des vases en terre en porcelaine ou en verre, à larges ouvertures, et en exposant en un lieu froid, à l'abri des rayons solaires, on obtient par le dégel deux couches, l'une aqueuse et l'autre huileuse. Cette dernière est trouble mais se clarifie aisément par repos ; elle possède une propriété siccative d'autant plus accentuée que son contact avec la neige a été de plus longue durée.

La simple cuisson, avec une ébullition de trois heures et la mise en feu de l'huile, pendant deux minutes, permet d'obtenir aussi et d'une manière plus rapide, des huiles siccatives.

L'opération de la cuisson présente quelques dangers parce que l'huile prend facilement feu et qu'en outre, les vapeurs dégagées sont une source de désagréments pour le voisinage. Ces vapeurs devront être brûlées aussi complètement que possible.

La température de cuisson ne doit pas être trop élevée, sans quoi la masse brunit et perd de ce fait en qualité et en valeur.

Certains auteurs recommandent de cuire les huiles en présence d'eau, tandis que d'autres condamnent cette pratique en s'appuyant notamment sur la difficulté de clarifier les huiles ainsi traitées. Sans doute, la présence de cet agent rend l'opération plus longue, mais cette lenteur se trouve compensée par l'état de l'huile siccative qui est sans couleur et qu'on peut même obtenir assez limpide quand, sur la fin de l'opération, on évapore la plus grande partie de l'eau à l'aide d'une douce chaleur.

La plupart des fabricants commencent à chauffer l'huile à une température voisine de celle qui produit l'ébullition (vers 150°) avant d'y ajouter les ingrédients siccatifs. Lorsque l'on opère de cette façon, il faut faire en sorte d'employer un vase assez grand pour parer à l'augmentation de volume produit par le gonflement de l'huile, de n'introduire que peu à peu ces matières dans le liquide et de les avoir autant que possible, privées d'eau. C'est pourquoi on recommande, dans certaines formules, sans en donner la raison, de n'employer que des matières préalablement calcinées, mais on obtient des produits d'aussi bonne qualité en plaçant les ingrédients dans

l'huile, avant que le feu ne soit allumé; il vaut mieux, même dans ce cas, n'employer que des matières parfaitement desséchées.

Quelques industriels renferment les réactifs dans un nouet tandis que d'autres, à l'instar de Watin, confondent les ingrédients et l'huile. Les résultats sont également bons avec l'un ou l'autre de ces procédés.

Chaque fois que, pour rendre siccative une huile, on emploie des préparations de plomb, il faut éviter de trop remuer le mélange avec la spatule parce qu'en agissant ainsi, on provoquerait la combinaison de l'huile avec de l'oxyde de plomb; il se formerait par là un savon de plomb.

En 1891, M. F. H. Thorps (1) entreprit une série d'expériences ayant pour but de déterminer l'influence de la température et des différents siccatifs sur les propriétés essentielles de l'huile de lin cuite.

L'huile de lin employée pour ces essais était brute et provenait de Calcutta; elle était d'un jaune très clair et avait été pressée à froid. Dans chaque expérience on prenait 50 *c.c.* d'huile, soit 45gr·7; ces 50 centimètres cubes étaient introduits dans un verre de Bohême mince et on les plaçait, avec plusieurs autres sur un bain de sable où ils étaient plongés jusqu'à la moitié de la hauteur de l'huile. Pendant la durée de la cuisson, on mélangeait intimement le contenu des verres à plusieurs reprises. La substance siccative, avant d'être introduite dans l'huile, était d'abord desséchée. Les meilleurs résultats ont été obtenus en chauffant le bain de sable entre 230 et 275°. Après la cuisson, on se rendait compte de la qualité de l'huile en en recouvrant de petites lames de verre qu'on

(1) Thorps, *Moniteur scientifique*, 1891, p. 1081.

laissait sécher à l'air libre dans une chambre éclairée. On considérait le vernis comme sec quand on pouvait toucher les plaques de verre sans y laisser la marque des doigts.

Le tableau suivant rend compte des résultats obtenus.

SICCATIF	Quantité employée en grammes	Durée de la cuisson		TEMPÉRATURE EN DEGRÉS	Temps nécessaire pour la dessication	APPARENCE de la COUCHE SÈCHE
		heures	minutes			
Litharge	1.0	2	15	220	6	Presque incolore
»	0.2	2	15	250	10	»
»	0.8	1	30	>250	10	»
Peroxyde de plomb.	1.072	1	30	220	plusieurs j.	Fortement color.
Chlorure »	1 247	2	30	250.360	24	Légèrement »
Minium	1.024	2	30	220 285	24	Fortement »
Oxalate de plomb.	1.323	2	15	>300	n'a pa séché	»
Tartrate »	1.6	2	15	270	24	»
Acétate »	1.46	2	15	»	12	Légèrement »
Borate »	1.105	1	30	220 300	20	»
Carbonate »	1 197	2	00	225	10	»
Oxyde de zinc	0.5	2	15	250	45	Presque incolore
Sulfate »	1.987	2	30	285	45	»
Sulfate »	1.5	2	00	<230	45	Jaune
Acétate »	1.0	2	15	235.280	40	Incolore
Borate »	1.0	2	00	240	40	Presque incolore
Borate »	0.5	1	30	240	46	»
Borate »	0 5	1	30	240	46	»
Citrate »	1.5	2	30	230	36	»
Acétate de manga.	1.0	2	15	225.250	20	»

SICCATIF	QUANTITÉ EMPLOYÉE	Durée de la cuisson heures	Durée de la cuisson minutes	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS	Temps nécessaire pour la dessication.	APPARENCE de la COUCHE SÈCHE
Borate de manganèse	1.625	2	15	220	20	Incolore et dure.
Sulfate »	1 72	2	00	240	40	Incolore.
Oxalate »	1.64	2	00	230	40	Incolore.
Acétate »	0.5	2	00	225.250	20	Fortement color.
Borate »	0.5	1	00	230	20	Incolore.
Acétate »	0 5	1	15	225.250	20	Incolore.
Oxalate »	1.5	2	30	230	36	Incolore.
Sulfate »	1 5	2	30	240	36	Incolore.
Oxalate »	1.0	2	45	»	48	Jaune.
Citrate »	1.5	1	30	230	24	Colorée en noir.
Tartrate »	1.0	2	30	230	24	Incolore.
Formiate »	1 0	1	00	200	24	Légèrement colo.

Quelques-uns de ces vernis ont été analysés en vue d'y doser les proportions d'oxydes qu'ils renfermaient. On a trouvé :

HUILE CUITE	SICCATIF AJOUTÉ	PLOMB TROUVÉ pour 100 CALCULÉ	PLOMB TROUVÉ pour 100 TROUVÉ I	PLOMB TROUVÉ pour 100 TROUVÉ II
Carbonate de plomb.	1 gr. 197	2.030	1.392	1 477
Acétate de plomb....	1 » 466	2.230	1 396	1.338
Litharge............	0 » 200	0 406	0.244	«
Borate de plomb	1 » 105	2.030	0.982	0 998

HUILE CUITE	SICCATIF AJOUTÉ	MANGANÈSE TROUVÉ pour 100		
		CALCULÉ	TROUVÉ	
			I	II
Sulfate de manganèse	1 gr. 72	1.37	0.045	0 038
Borate »	1 » 62	2 06	0 208	0.190
Acétate »	0 » 50	0 347	0.248	0 256
Oxalate »	1 » 50	1.034	»	0.030
Tartrate »	1 » 50	0 670	0 049	0.043

On peut conclure de ces essais que les siccatifs à base de plomb donnent toujours à l'huile une couleur foncée qui se montre plus ou moins dans la couche sèche. Les siccatifs à base de zinc ne semblent pas avoir d'action sur l'huile de lin, car les huiles cuites, préparées avec ces produits, ne sèchent que lentement et ne donnent pas un vernis dur. Les siccatifs de manganèse donnent de beaucoup les meilleurs résultats ; quant à la litharge c'est le siccatif à base de plomb qui réussit le mieux ; l'huile sèche vite et la couche est dure. Quand la cuisson n'a pas été effectuée à trop haute température, l'huile est à peine colorée. L'acétate de zinc est le siccatif à préparer parmi ceux qui sont à base de zinc ; le borate et le citrate donnent aussi de bons résultats.

Le borate et l'acétate de manganèse sont les meilleurs siccatifs, surtout le borate. Quand on emploie l'acétate, il faut faire attention de ne pas chauffer l'huile beaucoup au-dessus de 230°, car elle prend alors une couleur foncée, due probablement à la formation de produits goudronneux.

Les chlorures, nitrates et sulfates ne sont pas de bons siccatifs, les deux premiers ont une action trop violente, tandis que les derniers sont difficiles à décomposer et demandent une haute température. L'emploi des formiates, citrates et tartrates ne semble pas présenter d'avantages.

PRÉPARATION DES HUILES A VERNIS OU HUILES SICCATIVES

Les procédés employés pour rendre les huiles siccatives, peuvent être divisés en 5 classes :

1° Ceux dans lesquels on ne fait intervenir que l'action de la chaleur.

2° Ceux dans lesquels la siccativité est obtenue au moyen des oxydes, hydrates ou sels de manganèse.

3° Ceux dans lesquels la siccativité est obtenue au moyen des oxydes ou sels de plomb.

4° Ceux dans lesquels la siccativité est obtenue par l'intervention simultanée de plomb, de zinc et d'étain ou de leurs sels.

5° Ceux dans lesquels la siccativité est obtenue par l'action des acides.

PAR L'EMPLOI DE LA CHALEUR SEULE

L'opération s'effectue habituellement dans un appareil (fig. 16) composé d'une chaudière *a* posée sur un fourneau *b* et reposant sur une voûte en maçonnerie *c* qui empêche l'action ardente du foyer. Un couvercle *d* permet, en cas d'inflammation, d'empêcher l'accès de l'air; *e* est un trop-plein par lequel l'huile s'échappe dans un autre récipient *g*, lorsqu'elle s'est trop boursouflée.

Tripier Devaux recommande le dispositif représenté fig. 17, 18 et 19. Il se compose d'un foyer A, en briques; d'une chaudière d'ébullition B, en fer fondu ou en cuivre, entourée d'une maçonnerie E, en briques, d'un déversoir

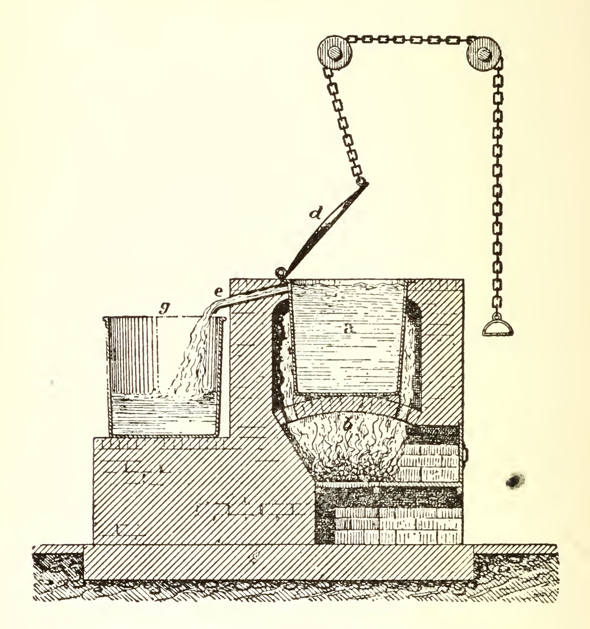


Fig. 16. — Préparation des huiles à vernis.

b et d'une chaudière de décharge D. La chaudière porte un couvercle G qui peut fermer le déversoir et la chaudière. Ce couvercle se manœuvre par une chaîne *h* passant sur des rouleaux et sa position peut être arrêtée par le clou *k* qui retient la chaîne et maintient par conséquent le couvercle levé. T est le toit. L'avantage de ce dispositif consiste en ce fait que le fond de la chaudière est moins chauffé que la partie circulaire supérieure. Par

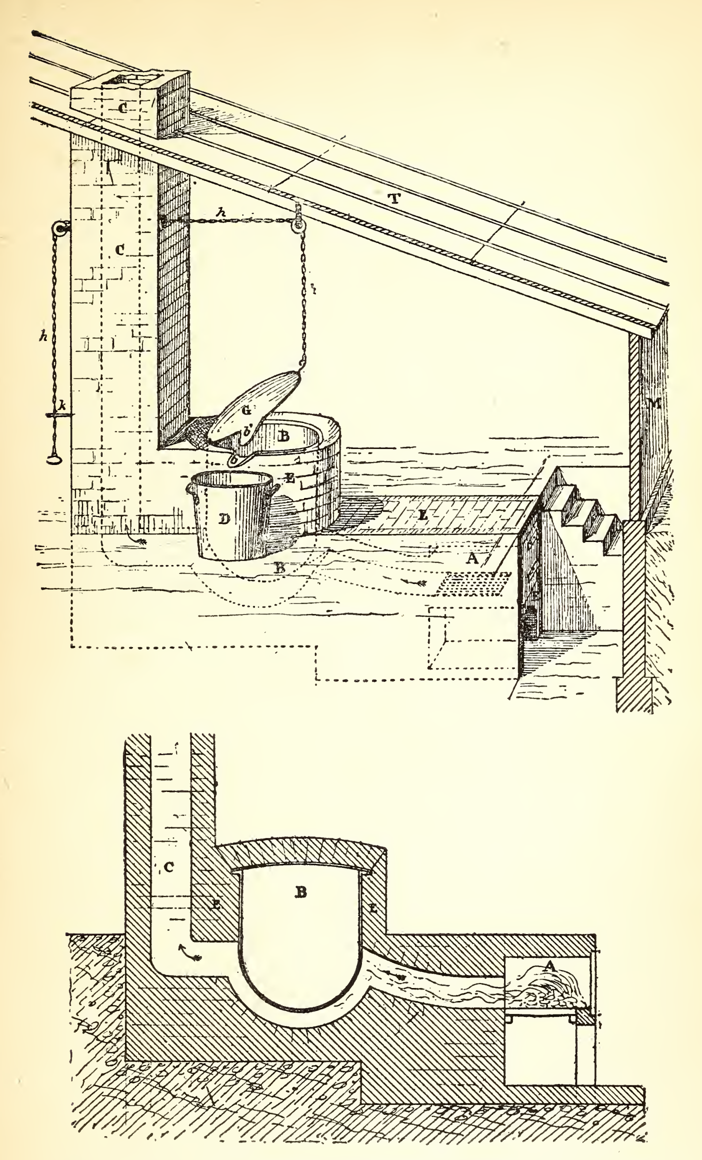


Fig. 17 et 18. — Préparation des huiles à vernis. Vue et coupe.

conséquent, les substances ne tendent pas à y adhérer aussi facilement.

Autrefois, on préparait ces sortes d'huiles, employées surtout par les imprimeurs, de la façon suivante :

On prenait une petite quantité d'huile de lin (environ 5 kilog.) que l'on introduisait dans une chaudière en fer d'une contenance d'environ 10 litres et pouvant se fermer hermétiquement par un couvercle. On chauffait au charbon de bois et lorsque, la température croissant,

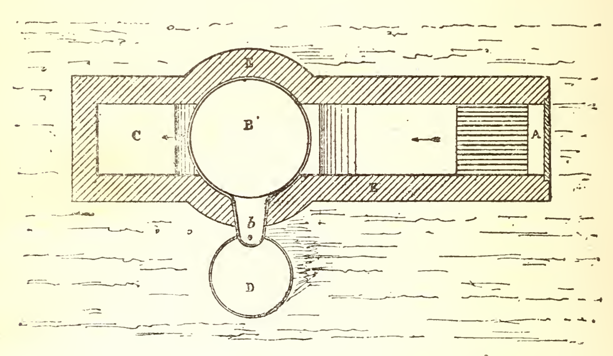


Fig. 19. — Préparation des huiles à vernis.

l'huile commençait à se décolorer, on retirait la marmite du feu et on essayait d'enflammer les gaz combustibles produits par l'élévation de température. Si cet essai était négatif, on reportait la chaudière sur le feu pendant un certain temps, on la retirait à nouveau et l'on cherchait encore à produire la combustion des gaz. On recommençait à chauffer et à retirer du feu jusqu'à ce que les gaz se soient enflammés en brûlant de la même façon qu'un punch. Cette combustion ne tardait pas à s'arrêter, la masse liquide se refroidissant graduellement et ne produisant plus, par conséquent, de gaz combustibles. La

flamme éteinte, on reportait sur le feu, on soustrayait la marmite à l'action du foyer, on enflammait les gaz produits, on laissait périr la combustion, après quoi on recommençait comme précédemment jusqu'à obtention d'une huile ayant la consistance voulue.

Cette opération est à la fois longue et difficile, elle ne permet pas de mettre en œuvre plus de 5 kilog. de matière par traitement, autrement l'huile ne se refroidit pas assez vite et il en résulte que l'inflammation des gaz produit en même temps une légère combustion de l'huile ; dans ce cas, le produit obtenu est plus ou moins coloré.

Aujourd'hui on obtient le même résultat, tout en fabriquant des produits d'une qualité supérieure, en cuisant purement et simplement l'huile de lin sans l'enflammer. Cette opération exige une grande habileté et beaucoup d'expérience pour être menée à bien. Elle réside entièrement en des tours de main peu connus.

L'huile de lin destinée à la fabrication des encres d'imprimerie doit être conservée pendant un temps très long à une température constante, après quoi on la cuit pendant 50 heures en élevant progressivement la température. A la fin de l'opération, le vernis est aussi inflammable que du pétrole.

S'il arrivait qu'on ait chauffé trop fort, l'huile serait décomposée.

PAR LES OXYDES, HYDRATES OU SELS DE MANGANÈSE

1° *Procédé Bincks*

On ajoute à 1.000 kilog. d'huile de lin 2 à 5 kilog. d'hydrate de protoxyde de manganèse. On verse le mé-

lange dans des tourilles, semblables à celles qui renferment l'acide sulfurique, et on abandonne à l'air. Il se forme un dépot qui se rassemble au fond du récipient tandis que l'huile se décolore et acquiert de la siccativité. On sépare l'huile de la substance solide et l'on conserve en flacons. Le même produit, abandonné à l'air, se colore en jaune et possède alors, à un plus haut degré, les propriétés siccatives.

On active la réaction en faisant intervenir la chaleur et l'agitation ; il est facile d'obtenir de cette façon un produit demi-concret, puissant siccatif qu'on peut mèler aux huiles préparées.

2° *Procédé Gromann*

Dans un vase émaillé d'une capacité de 20 litres, on introduit 12 kilog. d'huile de lin qu'on chaufle pendant une demi-heure jusqu'à ce qu'elle entre presque en ébullition. On y verse peu à peu, en agitant constamment, 60 grammes d'hydrate de protoxyde de manganèse, broyé avec de l'huile de lin, jusqu'à obtention d'un produit liquide ; on arrête et on reprend cette addition de sel de manganèse lorsqu'il se produit un bouillonnement qui tombe rapidement. On continue à cuire l'huile en prolongeant d'autant plus l'action de la chaleur que l'on désire obtenir un produit plus siccatif. On retire du feu, on laisse reposer vingt-quatre heures et on tire au clair. Ce vernis blanchit par exposition au soleil et donne une huile très belle.

3° *Procédé Chevreul*

Ce savant obtint de bons résultats en chauffant pen-

dant six heures à 80°, de l'huile de lin avec 10 0/0 de peroxyde de manganèse ayant déjà servi à une précédente opération. Cette huile a l'avantage d'être peu colorée.

4° *Procédé Dullo*

On chauffe dans une chaudière en cuivre, sans atteindre le point d'ébullition, 250 kilog. d'huile à laquelle on ajoute 7 k.50 de peroxyde de manganèse et autant d'acide chlorhydrique concentré. On agite avec une spatule recouverte d'une feuille de zinc. L'opération est terminée au bout d'un quart d'heure. En prolongeant l'action, le vernis est plus siccatif, mais il se colore de plus en plus. Après un dépôt de vingt-quatre heures, on décante l'huile qui est limpide et fluide. Le dépôt sert à faire du mastic de vitrier.

5° *Procédé Barruel et Jean*

On broie 100 à 130 grammes de borate de manganèse chimiquement pur [1] avec 2 kilog. d'huile de lin épurée et vieille puis on y mélange intimement 98 kilog. d'huile de lin. On chauffe pendant un quart d'heure presque au point d'ébullition. Tandis que le sel de manganèse entre en solution, l'huile prend une coloration brun marron. Le produit ainsi préparé sèche en vingt-quatre heures.

6° *Procédé au résinate de manganèse*

Dans ces dernières années, on a préconisé l'emploi

(1) Pour la préparation de ce sel, voyez l'article de MM. W. Hartley et Hugh. Ramage, *Moniteur scientifique* du Dr Quesnevill, 1894, p. 141.

de résinate de manganèse. Ce produit donne en effet des résultats fort appréciés par les industriels. Le résinate de manganèse est obtenu par double décomposition d'un savon alcalin de résine au moyen d'un sel de manganèse.

PAR LES OXYDES OU LES SELS DE PLOMB

EMPLOI DES SELS DE PLOMB A FROID

1° *Procédé à la litharge*

Dans des bassins plats en plomb on place une couche mince de 30 à 60 grammes de litharge sur laquelle on verse 500 grammes d'huile. On recouvre d'une gaze ou d'une vitre et l'on expose sur les toits pendant huit jours à la lumière solaire. On obtient ainsi une excellente huile siccative peu colorée.

2° *Procédé à la céruse*

On expose pendant un laps de temps variable (quelques semaines), en opérant de préférence dans des vases à larges surfaces et exposés autant que possible à l'action des rayons solaires, de l'huile de lin avec environ 1/7 de son poids de céruse finement broyée. On a soin de recouper de temps à autre en long et en large avec une spatule pour éviter que la céruse ne se dépose.

3° *Procédé au sulfate de plomb*

On broie ensemble un mélange composé de 25 kilog. d'huile de lin ancienne et 6 kilog. de sulfate de plomb, jusqu'à ce que le tout ait pris un aspect laiteux. On aban-

donne trois ou quatre jours en remuant souvent. Le sulfate de plomb se dépose, entraînant les matières mucilagineuses. L'huile surnage; elle est claire, blanche et sèche bien.

4° *Procédé Liebig*

On dissout un kilog. d'acétate neutre de plomb dans 5 litres d'eau et l'on y ajoute 1 kilog. de litharge finement broyée. On agite fréquemment en faisant suivre l'agitation d'un repos afin de favoriser la dissolution de la litharge qui est complète au bout de plusieurs jours. On filtre la liqueur d'acétate basique et on y ajou sonte poids d'eau. On broie d'autre part 1 kilog. de litharge finement pulvérisée avec 20 kilog. d'huile de lin vieille, on y ajoute la dissolution précédente, et on agite pendant plusieurs jours, après quoi on laisse déposer à douce température. On décante dans des flacons de verre après lui avoir fait subir s'il est nécessaire, une filtration sur du papier ou des flocons de coton. Quelques praticiens agitent l'huile ainsi obtenue avec de l'acide sulfurique étendu qui précipite du sulfate de plomb qu'ils séparent; ils terminent par un lavage à l'eau.

5° *Procédé Bincks*

On dissout en chauffant doucement, 2 à 5 parties d'oléate de plomb dans 1.000 parties d'huile de lin. Le produit ainsi obtenu a la couleur du succin et sèche assez vite.

EMPLOI DES SELS DE PLOMB A CHAUD

Pour éviter la prise en feu des matières chauffées, ainsi que pour obtenir des produits moins colorés, on fait souvent intervenir l'eau. Dans ce cas on évite de mettre les sels de plomb à même au sein du liquide; on les renferme dans une sorte de sac en fil de cuivre que l'on suspend de façon qu'il soit au moins à 10 centimètres du fond.

1° *Procédé à la litharge*

On fait bouillir 25 kilog. d'huile épurée avec 4 kilog. 750 de litharge; on agite pendant la cuisson que l'on prolonge jusqu'à apparition d'une pellicule à la surface du liquide. On retire du feu, on laisse reposer et l'on décante.

2° *Procédé à la litharge et au sulfate de zinc*

On fait bouillir 25 kilog. d'huile avec 500 grammes de litharge et on ajoute 32 grammes de sulfate de zinc fondu et sec. On cuit jusqu'à ce que l'huile ne mousse plus, ce qui demande six à sept heures. On laisse déposer et on soutire la liqueur claire.

3° *Procédé à la céruse*

On chauffe ensemble, en opérant comme dans le cas précédent, des mélanges d'huile de lin et de céruse. On emploie, suivant le cas, des proportions de céruse variables. Pour 25 kilog. d'huile on ajoute de 3 kilog. à 4 kilog. 700 de céruse.

On s'assure que l'opération est terminée par la disparition de la mousse.

Il existe un grand nombre d'autres formules dans lesquelles on fait intervenir la terre d'ombre, les os de seiche, la céruse, et la litharge, mais elles rentrent toutes dans les procédés que nous venons d'examiner.

Comme l'emploi de sels de plomb autres que la céruse paraît faciliter la production de vernis incolores, on les utilise dans certains cas; on emploie notamment l'acétate. Comme exemples nous prendrons les formules suivantes :

	I	II
Huile de lin	25 kil.	40 kil.
Eau	50 lit.	24 lit.
Litharge.	0 kil. 185	1 kil. 250
Acétate neutre de plomb. .	0 kil. 090	0 kil. 125
Pierre-ponce	0 kil. 030	

Pour la première de ces formules, la cuisson ne doit durer que deux heures à deux heures et demie; mais pour la seconde elle doit être prolongée pendant six à sept heures. Il se produit dans cette opération un dépôt qu'on emploie pour la fabrication du mastic de vitrier. Quand la cuisson a été défectueuse, l'huile se prend en masse pâteuse.

4° *Procédé à la litharge et au sulfate de zinc*

On peut simplifier la formule précédente et prendre seulement :

Litharge.	100 parties
Sulfate de zinc	22 parties
Huile de lin	1000 parties

La conduite de l'opération se fait de la même façon que dans le cas suivant.

L'huile de lin n'est pas la seule huile siccative employable; on utilise aussi notamment les huiles de noix, d'œillette, etc. Les huiles de noix et d'œillette sont surtout choisies quand le produit final est destiné à des objets exposés aux impressions de l'air extérieur ou à des peintures délicates tandis qu'au contraire l'huile de lin est réservée aux peintures grossières qui seront à l'abri du soleil et de la pluie.

5° *Procédé à la céruse, à l'acétate de plomb et au sulfate de zinc*

On pulvérise et on mélange ensemble 8 parties d'acétate de plomb calciné, 8 parties de céruse calcinée au jaune, 8 parties de sulfate de zinc et 92 parties de litharge. On mêle ces matières à l'huile et l'on chauffe à une légère ébullition jusqu'à ce que la masse cesse d'écumer. La fin de l'opération est marquée par l'apparition d'une pellicule à la surface de l'huile. On retire alors de dessus le feu et on laisse éclaircir. Il ne reste plus qu'à soutirer et à laisser clarifier dans des bouteilles.

PAR LE PLOMB, OU L'ÉTAIN MÉTALLIQUES AVEC OU SANS SULFATE DE ZINC

1° *Procédé au plomb*

On expose, pendant quelques semaines, à la lumière solaire, de l'huile de lin vieille et bien épurée, avec de minces feuilles de plomb laminé. On accélère l'opération par de fréquentes agitations.

2° *Procédé au plomb et à l'étain*

On introduit dans une chaudière en cuivre 320 grammes d'étain anglais granulé, 320 grammes de plomb granulé et 10 kilog. d'huile de lin. On porte à l'ébullition et l'on remue. Quand on a lieu de supposer que les métaux sont à moitié fondus, on ajoute un ou deux morceaux d'os de seiche et l'on continue à faire bouillir jusqu'à fusion totale des métaux, ce dont on s'assure en tâtant avec la spatule. On retire la chaudière du feu et on y ajoute en remuant 625 grammes de sulfate de zinc préalablement fondu et pulvérisé. Quand l'effervescence que produit cette addition a cessé, on chauffe à nouveau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus du tout de bulles de vapeur, ce qui demande une demi-heure environ. On laisse refroidir et reposer vingt-quatre heures, on décante et on filtre sur une toile. Le liquide est recueilli dans des flacons au fond desquels on a déposé un lit de plomb granulé. On expose ces flacons au soleil, ce qui a pour effet de rendre le vernis absolument limpide.

3° *Procédé Livache* (1).

Ce procédé, quoique récent, est déjà entré dans sa période industrielle. Pour le mettre en pratique, on agite l'huile avec un mélange de plomb divisé (2) (obtenu par précipitation au moyen de lames de fer ou de zinc, d'une solution d'un sel de plomb) et de nitrate de manganèse, puis on agite, après décantation, avec de l'oxyde

(1) Livache, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 24 mai 1886.

(2) Voir aussi *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCVI, p. 260 et t. XCVII, p. 1311.

de plomb, de manière à décomposer l'excès de nitrate de manganèse dont la déliquescence serait un inconvénient. Avec l'huile de lin, le produit obtenu sèche en moins de quatre heures quand il est étendu en couches minces à l'air, à la température ordinaire.

On a reproché aux huiles ainsi obtenues de conserver un peu de *gras* et de ne pouvoir servir pour appliquer les dernières couches. On y remédie en chauffant l'huile ainsi obtenue à une chaleur modérée (100-110). Au dire des industriels qui emploient journellement et en grand ce mode de préparation, on obtient de cette façon des huiles fluides à propriétés intéressantes.

PAR LES ACIDES

1° *Procédé à l'acide chlorhydrique*

On mêle intimement ensemble 100 kilog. d'huile de lin vieille et 2 kilog. d'acide chlorhydrique ordinaire. On laisse le mélange en repos dans un local modérément chaud. Lorsque la séparation des deux couches s'est effectuée et que la couche huileuse paraît bien limpide, on la soutire et on la lave plusieurs fois à grande eau jusqu'à ce que les liquides aqueux provenant de ce traitement ne soient plus du tout acides. On sépare la couche huileuse et on la chauffe doucement, de façon à vaporiser l'eau qu'elle renferme.

2° *Procédé à l'acide azotique*

On chauffe dans une chaudière en cuivre 100 kilog. d'huile de lin, dans le but d'éliminer l'eau qu'elle renferme. On arrête le feu, et on ajoute peu à peu et avec

soin 16 à 32 grammes d'acide azotique à 40°. On laisse refroidir, on expose à l'air pendant quelques jours et on sépare par décantation un vernis jaune vineux; il reste un dépôt mucilagineux qui s'est rassemblé à la partie inférieure.

HUILES A VERNIS DIVERSES

HUILE DE RÉSINE SICCATIVE [1].

1° *Procédé au résinate ou linoléate de manganèse*

On dissout environ 50 0/0 de résinate ou de linoléate de manganèse dans de la résine ordinaire fondue et on chauffe jusqu'à dissolution claire.

On dissout d'autre part 20 à 40 0/0 d'hyposulfite ou de sulfite dans une égale quantité d'eau, puis lorsque la solution de résinate est à 100°, on mélange ces deux liqueurs. Il en résulte une masse à consistance de goudron jaune blanchâtre et trouble qu'on maintient à 100° jusqu'à évaporation de l'eau. Le produit reprend alors sa transparence. La combinaison soufrée tombe au fond du vase. On en prend de 5 à 20 parties que l'on mêle à chaud avec 100 parties d'huile de résine additionnée de 3 à 5 0/0 de linoléate ou de résinate de manganèse.

2° *Procédé aux oxydes de plomb et de manganèse*

Brevet du 21 février 91 (M. Kress).

On fait bouillir à l'air libre, dans une chaudière étamée 100 parties d'huile de résine, 3 parties de litharge, 20 parties de terreau sec et 10 parties de protoxyde de

(1) *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1890, p. 1195.

manganèse. On prolonge l'ébullition pendant 2 heures sans agitation, puis on laisse reposer 24 heures. L'huile ainsi obtenue est, au dire de l'auteur, légérement foncée et plus siccative que l'huile de lin ordinaire (1).

HUILE DE POISSON SICCATIVE

Depuis quelques années, un certain nombre de peintres en bâtiment ont substitué à l'huile de lin, une préparation à base d'huile de poisson. On prétend que ce substitut est d'un prix moindre et d'une supériorité incontestable. On le prépare de la façon suivante :

On introduit dans une barrique en bois, 144 litres de bon vinaigre ordinaire, 6 kilog. de litharge et 6 kilog. de couperose blanche. On remue en roulant et secouant la barrique plusieurs fois par jour et on verse cette dissolution dans 100 litres d'huile de poisson (on choisira de préférence celle qui vient des mers du sud). On remue de façon à bien mêler le tout, puis on abandonne un jour au repos. On soutire l'huile claire et on recueille de cette façon environ les 7/8 du liquide mis en œuvre. On y ajoute de suite 54 litres d'huile de lin et 9 d'essence de térébenthine. On laisse déposer pendant plusieurs jours et on soutire l'huile claire.

Quant au dernier huitième d'huile restant, on l'utilise pour les peintures grossières destinées à la conservation du fer, du bois ou des murs exposés en plein air, après lui avoir ajouté son volume d'eau de chaux.

HUILE DE POISSON SICCATIVE POUR VERNIS

Brevet du 24 décembre 1890 (M. A. Sommer).

(1) *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1891, p. 906.

On dissout 100 parties d'huile de poisson purifiée dans 75 à 100 parties d'un dissolvant, tel que huile minérale, benzine etc. On y ajoute du chlorure de soufre, autant que possible à froid. On élimine l'acide formé par l'action de ce corps, en faisant passer dans la masse un courant d'air sec tant qu'il se dégage des vapeurs chlorhydriques, et en absorbant celles qui restent, par 2 à 4 0/0 d'essence de térébenthine. Après quoi, on y ajoute une petite quantité de savon de manganèse, dissous dans l'huile de lin [1].

LAQUES ET VERNIS

GÉNÉRALITÉS

Définition. Qualités. Classification. Usages.

Sous le nom de *vernis* [2], on comprend des liquides, de consistance variable, qui, appliqués en couches minces à la surface d'objets divers, abandonnent, en se desséchant, une couche solide, brillante. Les phénomènes qui ont lieu sont les suivants : ou une partie du liquide s'évapore en laissant comme résidu un corps formant vernis ; ou bien la totalité de la liqueur, étalée en couche mince, s'oxyde rapidement et fournit une couche élastique qui durcit au bout d'un certain temps.

Les liquides qui s'évaporent en partie sont les laques ;

(1) *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1891, p. 544.

(2) Emprunté à une brochure de MM. Landolt et Co, d'après le *Moniteur scientifique* du Dr Quesneville, 1884, p. 692.

les autres qui s'oxydent à l'air sont les vernis proprement dits.

Les laques de qualité supérieure sont constituées par des dissolutions de résines fossiles, de provenances diverses, dans des huiles siccatives qu'on additionne d'essences pour leur donner la consistance convenable.

Parmi les diverses laques, dont la qualité dépend de la nature des matières employées, les laques grasses occupent le premier rang. Elles seules résistent à l'action de l'air, de l'humidité et de la poussière. Cette résistance se trouve forcément limitée pour des objets qui sont continuellement exposés à l'action destructive des agents atmosphériques et qui, dans ce cas, atteint une durée maxima de un an à un an et demi. Les laques de qualité inférieure, qui se dessèchent au bout de quelques heures, perdent leurs qualités déjà au bout de quelques semaines, voire même de peu de jours. Leur éclat disparaît, elles se fendillent et tombent finalement en poussière. Tel est, du reste, le sort de la meilleure des laques lorsqu'elle est constamment exposée aux intempéries. Si au contraire, elle se trouve dans un endroit protégé, elle peut durer dix à quinze ans sans perdre de son éclat et sans que l'on remarque la moindre fissure.

Le fabricant de laques doit donc connaître avant tout ce que le consommateur exige du produit qu'il achète et à quels emplois il le destine. Un produit qui se dessèche et durcit rapidement, ne peut forcément être aussi résistant qu'une laque qui durcit plus lentement. On ne peut rien augurer de l'aspect d'une laque. L'influence du temps et des agents atmosphériques peut seule renseigner. Les laques doivent être employées dans l'état même où les livre le fabricant, sans addition d'essence de térébenthine ou d'huile siccative. Les fla-

cons doivent être conservés hermétiquement clos ; il faut notamment éviter d'en mélanger le contenu avec des résidus ayant déjà subi l'action de l'air.

Il est bon, quand on se propose d'utiliser un flacon neuf, de le laisser quelques minutes ouvert afin que la partie volatile s'évapore.

Les pinceaux employés devront être rigoureusement propres. L'atelier de vernissage sera sec, ventilé, peu exposé à la poussière. Les parois, les plafonds et le parquet seront vernis et lavés de temps à autre. Les fenêtres seront disposées de telle façon que le soleil ne puisse donner sur les objets vernis. Pendant le vernissage, il importe d'éviter les courants d'air ; enfin, la température de l'atelier doit être tenue le plus près possible de la limite 15°-17°.

Il y a, suivant Tripier Devaux, deux façons de faire le vernis. Ou bien on cherche seulement à diviser, à étendre les molécules résineuses dans un liquide approprié, de telle manière qu'après l'évaporation complète du solvant, ces molécules puissent reprendre la couleur, l'éclat, la solidité dont elles jouissent à l'état normal : c'est le cas des vernis à l'éther et à l'alcool. Ou bien on se propose d'étendre les molécules résineuses dans un liquide de nature telle qu'après la dessication complète du liquide interposé, ces molécules, en vertu de la force de cohésion et d'attraction qui leur est propre, puissent reprendre, non plus leur solidité, leur couleur et leur éclat premiers, mais cet éclat et cette couleur modifiés par les particules desséchées du liquide qui continuent ainsi à les diviser, à les éloigner les unes des autres. C'est le cas des vernis préparés à l'essence de térébenthine et à l'huile.

Ces deux grandes classes de vernis se subdivisent elles-mêmes et se différencient, suivant la nature du liquide

mis en œuvre dans leur préparation, car le choix judicieux du véhicule permet d'obtenir les effets nécessités par un certain nombre d'applications, comme, par exemple, la rapidité de la dessication, la solidité, la résistance à l'air, à l'eau, etc.

Dès lors on peut distinguer :

Les vernis à l'éther ; ce sont ceux qui possèdent le véhicule le plus volatil à la température ordinaire et qui sont par conséquent les plus siccatifs.

Les vernis à l'alcool ne diffèrent des précédents que parce que leur solvant est moins volatil que l'éther.

Les vernis à l'essence sèchent encore moins vite que les vernis à l'alcool, non pas seulement parce que l'essence est moins volatile, mais parce qu'elle abandonne, pendant son évaporation, environ 10 0/0 d'une matière grasse désignée sous le nom d'essence grasse, produit visqueux qui retarde la complète solidification de la couche résineuse.

Enfin les vernis gras qui renferment à la fois de l'huile et de l'essence sont les moins siccatifs, l'huile et l'essence entrant dans leur composition, abandonnant l'une et l'autre des matières visqueuses.

Dans l'application, les vernis gras et les vernis à l'essence sont spécialement employés pour le bâtiment, la carrosserie, les objets exposés à l'air, la gravure, etc., mais le bâtiment et la carrosserie sont ses deux applications les plus importantes.

Les vernis à l'alcool sont le plus communément employés pour l'ébénisterie, les tableaux et en général pour les menus objets.

Le choix du dissolvant n'est pas la seule cause capable de modifier les propriétés des vernis ; la nature de la résine employée concourt également à la qualité du pro-

duit fabriqué. Cette propriété a conduit les industriels à faire un classement des substances résineuses employées, en résines dures, demi-dures et tendres. En réalité, on ne doit considérer comme ayant une valeur absolue aucun de ces classements, puisque les qualités d'un vernis dépendent à la fois et du véhicule et des substances résineuses.

Il ne faudrait pas croire par exemple qu'un vernis composé exclusivement de substances résineuses sèches et dures est le plus durable ; une pellicule d'un vernis ainsi composé ne peut résister à l'action des influences extérieures autant que si elle était moins dure mais plus souple. Très apte à éclater, elle s'écraserait sous le moindre choc et se fendillerait par la dessication, aussi doit on chercher dans les vernis à avoir une pellicule à la fois souple et résistante, soit par l'emploi de térébenthine que l'on ajoute aux résines dans les vernis à l'alcool, soit par le mélange des résines avec les matières visqueuses qu'abandonnent l'essence et l'huile dans les vernis gras.

Le mélange de diverses résines inégalement dures a non seulement pour résultat de modifier la nature du vernis produit mais aussi de modifier les solubilités respectives de ces différents corps dans les solvants.

Les vernis les plus siccatifs sont les plus fragiles, au contraire les vernis les plus lents à sécher sont les plus solides. Les diverses formules employées n'ont d'autre but que celui de produire des compositions répondant à des conditions imposées par la clientèle, tout en présentant la plus grande solidité pour le prix de revient le moins élevé.

Ces quelques considérations montrent de quelle façon, les fabricants de vernis ont été amenés à faire entrer dans un même produit, diverses résines et parfois

même plusieurs dissolvants, modifiant à la fois la nature et les proportions des ingrédients mis en œuvre de façon à préparer le vernis le mieux en rapport avec l'emploi auquel on le destine. Voilà pourquoi le nombre de recettes données dans les différents ouvrages est si grand. On ne peut évidemment pas, dans un traité comme ce-celui-ci, enregistrer toutes les formules; on doit se contenter de signaler celles que l'on peut considérer comme typiques et desquelles les autres dérivent très simplement, souvent par des modifications très peu importantes. On peut dire qu'il n'y a pas de règles pour la composition des vernis. Elles résultent le plus souvent de tâtonnements pratiques effectués en vue d'obtenir un résultat cherché; cependant il est un certain nombre d'observations que le fabricant de vernis doit connaître et mettre en pratique :

Lorsqu'on cherche à donner à un vernis siccatif plus de solidité, il faut nécessairement, d'après ce que nous avons dit précédemment, le rapprocher autant que possible des vernis à l'huile grasse. On y arrive en l'additionnant de substances résineuses de consistance plus molle que celle qui fait la base du vernis. On obtient ainsi, après l'évaporation du solvant, une liaison des molécules provoquée par la présence des résines tendres qui, dans ce cas, jouent un rôle analogue à celui que remplissent les substances que renferme un dissolvant non volatil. Si au contraire on se propose de rendre siccatif un vernis qui l'est peu, on peut, soit faire varier les proportions des éléments qui le constituent — on a alors modifié la propriété siccative proprement dite — soit augmenter la fluidité du produit en y incorporant un liquide volatil. Dans ce dernier cas, on n'accroît pas la siccativité proprement dite, on diminue la durée de la dessication.

En somme, en faisant croître la proportion de substance résineuse contenue dans un vernis, on augmente sa siccativité, tandis qu'en y incorporant un solvant volatil, on diminue le temps nécessaire à la dessication.

La coloration des vernis dépend à la fois de la nature des résines mises en œuvre, de leur degré de pureté et du soin apporté à leur fabrication. Comme, en général, on cherche à fabriquer des vernis aussi peu colorés que possible, il faut tout d'abord trier à la main les résines du commerce, afin de les séparer en sortes de première, seconde et troisième qualité. Cette opération élimine la *pousse* dans les résines tendres et les *marrons* dans les résines dures. Il est clair que suivant qu'on emploiera le premier, le second ou le troisième choix, on obtiendra un vernis d'une coloration particulière, différente pour chacun d'eux. Les matières ainsi triées, il est nécessaire, pour préparer de beaux produits, de les monder au couteau afin d'en séparer les débris végétaux d'écorce et le sable qui y adhèrent. Il faudra, en outre, les brasser à diverses reprises dans de l'eau bouillante, les rincer à l'eau froide et les laisser sécher sur des toiles.

Lorsque les substances résineuses sont destinées à la préparation de vernis à l'alcool ou à l'essence de térébenthine, on les soumet aussi, après leur avoir fait subir les traitements décrits plus haut, à un lavage pratiqué à l'alcool ou à l'essence, suivant le cas, afin d'enlever la croûte opaque et oxydée qui se trouve à la partie externe de la résine. Le dissolvant employé dans cette opération, sert à la préparation de produits de qualité inférieure. Il est évident que l'on perdrait le bénéfice de ces diverses manipulations si l'on n'avait le soin d'opérer dans des vases très propres et de ne faire intervenir que des ustensiles également propres.

Un certain nombre de résines peuvent entrer directement en solution dans les véhicules, soit à froid, soit par l'intervention d'une faible chaleur, mais la plupart d'entre elles, et notamment les plus estimées, telles que les copals durs, ne peuvent entrer en solution qu'autant qu'elles ont subi une opération préalable qui consiste le plus souvent à les soumettre à l'action de la chaleur, de façon à leur faire perdre le quart de leur poids. Le fabricant de vernis doit s'appliquer à ne faire intervenir des températures comme celles que nécessite cette opération, que quand il en a l'obligation absolue et il devra toujours chercher à se tenir à la limite minima nécessaire, l'action exagérée du feu ayant pour effet de décomposer une portion de la résine en produisant des matières noires pyrogénées qui altèrent la qualité des vernis. Nous reviendrons plus loin sur cette opération. (Voir *Vernis gras*.)

COLORATION DES VERNIS

Lorsque l'on se propose de colorer un vernis, il faut en premier lieu, sauf pour quelques cas particuliers, choisir le pigment coloré de telle façon qu'il soit soluble dans le véhicule employé à la fabrication du vernis. Si cette condition n'est pas remplie, le produit perd tout ou partie de sa transparence c'est-à-dire, une de ses qualités essentielles.

Pendant longtemps on a considéré les vernis à l'alcool comme étant les seuls aptes à recevoir une coloration répondant à la condition dont nous venons de parler, mais une découverte qui ne date que de quelques années paraît susceptible de permettre la coloration des autres vernis [1].

(1) On peut dire qu'en général tous les vernis colorés sont des vernis à l'alcool.

A l'origine on n'utilisait guère que certaines résines possédant par elles-mêmes des colorations assez franches comme, par exemple, le sang dragon, fort employé pour les vernis de luthiers, la gomme gutte, etc.

Tingry avait indiqué quelques recettes pour atteindre le même résultat, en employant des substances minérales parmi lesquelles nous citerons : le prussiate de fer exempt d'alumine pour les bleus et le verdet cristallisé pour les verts dont on faisait varier la teinte par l'emploi de la gomme gutte. Mais ces produits ont perdu une partie de leur importance depuis que l'industrie livre des substances colorées retirées du règne végétal et surtout les matières colorantes dites « de la houille ». Parmi celles-là, nous citerons la garancine, le campêche, le carthame, l'orcanette, l'orseille, le santal, le bois jaune, le dastisca, le fustel, la gaude, le quercitron, le rocou, le safran, etc. Quant à celles-ci, leur nombre est si considérable et leurs nuances si variées que nous devons renoncer à en donner l'énumération.

La présence de l'alcool pouvant être nuisible dans certains cas, notamment pour les vernis à l'essence destinés aux luthiers, M. Mailhand a proposé d'éliminer ce véhicule en soumettant le vernis à une distillation fractionnée, effectuée au bain-marie à 100°. De cette façon on perd bien, il est vrai, une petite quantité d'essence, mais la valeur du vernis s'en trouve augmentée, ce qui est important, puisque la qualité du vernis influe sur celle de l'instrument.

Les choses en étaient là, lorsque M. A. Muller Jacobs remarqua que le précipité que l'on obtient en traitant une solution aqueuse de savon de résine, par un sel métallique quelconque, a la propriété de s'unir à toutes les matières colorantes de la houille à caractères basiques, en

produisant des substances colorées que l'industrie a désignées sous le nom de couleurs à la résine.

Ces produits [1] se présentent, à l'état sec, sous forme de masses légères amorphes, jouissant d'un éclat et d'une beauté le couleur remarquables. Ils résistent bien à l'eau et à l'humidité, sont peu altérables par les acides et les alcalis libres mais sont détruits, assez lentement d'ailleurs par les hypochlorites. Exposés à la lumière, ils sont facilement détruits par les oxydants.

Leur solubilité dans l'alcool varie avec la nature du sel métallique mis en œuvre. Ainsi les précipités colorés ou non de l'aluminium, du glucinium, du fer, du nickel, du manganèse, du cuivre, sont fort peu solubles dans l'alcool; ceux du zinc, du plomb et du cadmium le sont davantage. Les combinaisons obtenues avec le calcium, le strontium et le baryum se dissolvent assez bien ; celles du magnésium sont très solubles.

Ils sont caractérisés par la propriété qu'ils ont de se dissoudre dans la benzine et ses homologues, dans l'éther, le chloroforme, l'acétal et les huiles essentielles (dans la proportion de 1 : 1 à l'état sec) en donnant, suivant la nature du dissolvant, des vernis plus ou moins fluides séchant rapidement en abandonnant une couche brillante, dure et transparente qui ne tarde pas à s'écailler et à tomber.

Ces précipités sont assez facilement solubles dans les vernis à l'alcool, à l'essence de térébenthine, à la benzine ; ils le sont également dans la cire fondue, les résines, les acides palmitique stéarique, oléique et leurs homologues de même que dans les huiles rances et l'huile de lin *cuite*.

(1) *Moniteur scientifique*, 1890, p. 56.

Quelques-uns d'entre eux, par exemple, les résinates d'aluminium, se décomposent en solution, même à l'abri de l'air, tandis que d'autres comme ceux de plomb, de zinc, de calcium, de magnésium sont stables pendant un temps fort long.

Ces pigments fondent sans décomposition à une température un peu plus élevée que 100° mais, si on accroît celle-ci, ils se détruisent. Ils résistent mieux à la lumière que les substances résultant de l'union d'un corps à fonction acide avec les mêmes colorants; ils sont en particulier plus stables que les combinaisons correspondantes avec les acides gras ou l'acide abiétique.

Quelques couleurs ne donnent que des combinaisons ternes et sans éclat; on pourrait citer entre autres le vert brillant (sulfate de tétraéthyldiamidotrinitrophénylcarbinol) tandis que d'autres, telles que le violet de méthyle, la safranine, la chrysoïdine, l'auramine, la rhodamine, fournissent des substances particulièrement belles.

Par l'action de la lumière, principalement sur les peintures, en couches minces, elles perdent leur solubilité dans le benzol.

Ces corps paraissent pouvoir être utilisés dans diverses applications, notamment pour la préparation de vernis transparents à l'huile ou à la benzine. Il suffit de les ajouter soit directement, soit en solution benzolique aux vernis bruts. Ce dernier procédé donne, dit-on, plus de « corps » au vernis. L'auteur emploi à cet effet les résinates de fer, de zinc, de cuivre ou de magnésium mais il fait en sorte que la teneur en matière colorante ne dépasse pas 8 à 12 0/0 du poids de la résine. Lorsque l'on veut augmenter l'élasticité et la durée des vernis, on peut y ajouter une certaine quantité de caoutchouc ou de gutta-percha.

Il est possible par exemple de fabriquer un produit qui peut indifféremment être employé seul ou mélangé aux vernis, en dissolvant 30 parties de résinate de magnésium coloré dans 80 parties de benzine et 20 parties de chloroforme puis y ajoutant 150 parties d'une dissolution à 1,50 0/0 de caoutchouc dans le sulfure de carbone ou la benzine éclaircie par la chauffe.

Pour obtenir ces résinates colorés, on prépare d'abord une solution de savon de résine en chauffant à l'ébullition pendant une heure et en agitant 100 parties de colophane claire, 10 parties de soude caustique à 96 0/0 33 parties de carbonate de soude cristallisé ($Na^2CO^3 + 10H^2O$) et 1000 parties d'eau. On abaisse la température à 50° par addition de 1000 parties d'eau froide.

On fait une solution filtrée d'une matière colorante d'aniline basique et, suivant l'intensité désirée, on l'ajoute au savon à la dose de 5 à 15 0/0 du poids de la masse employée.

Si la température est trop basse ou si la concentration du savon est trop grande, les couleurs se séparent sous forme de précipités résineux, ce qu'il faut absolument éviter. Le liquide ainsi formé est mélangé par petites portions avec des solutions aqueuses étendues de sels métalliques. On agite constamment et on continue jusqu'à précipitation complète, ce dont on s'assure en immergeant dans la liqueur une bande de papier à filtrer. Un léger excès de sel métallique facilite la filtration et le lavage.

Le précipité, dont l'état physique varie beaucoup avec la quantité d'eau employée, est placé sur des toiles et soigneusement lavé. On peut utiliser à cet effet les filtres presses. On le dessèche à basse température (40 à 50°, sauf les résinates de magnésium qui peuvent supporter 70°).

Pour la préparation des vernis noirs, il n'est pas indispensable d'avoir une substance colorante soluble ; aussi, à côté des noirs d'aniline, emploie-t-on pour leur confection les différents noirs connus sous le nom de noir de fumée. On obtient de cette dernière façon de véritables peintures brillantes dont la préparation nécessite l'emploi de pigments en poudre aussi fine que possible. On doit apporter au broyage une attention spéciale, afin d'obtenir un produit bien homogène.

Les vernis particuliers dits « vernis d'or » si employés pour les métaux, doivent leur coloration à l'emploi judicieux des substances colorées que nous avons examinées. Suivant M. Morel, on augmente l'adhérence des vernis à l'alcool sur les métaux, en y dissolvant 0.5 0/0 de borax pur. Les vernis d'or à l'essence de térébenthine sont surtout employés pour les pièces qui fatiguent, ou qui doivent constamment subir les intempéries de l'atmosphère parce qu'ils sont beaucoup plus solides que leurs similaires préparés à l'alcool. Ils sont surtout employés pour les métaux blancs, l'étain en particulier, et aussi pour le décor des boîtes en fer blanc.

FABRICATION DES VERNIS

VERNIS A L'ÉTHER, AU CHLOROFORME ET A LA BENZINE

Propriétés des dissolvants

L'éther ou oxyde d'éthyle $(C^2H^5)^2O$ résulte de l'action de

l'acide sulfurique, sur l'alcool vinique. C'est un liquide très fluide, très volatil, combustible, donnant avec l'oxygène des mélanges détonnants. Sa réaction est neutre, il possède une densité de 0.723 à 12° et entre en ébullition à 35°. Il est d'un maniement dangereux, à cause de sa grande volatilité et de la facilité avec laquelle il s'enflamme.

Le chloroforme $CHCl^3$ est un liquide mobile, à odeur suave et éthérée, bouillant aux environs de 61°, d'une densité égale à 1,48 à la température de 18°. C'est un anesthésique puissant qui dissout facilement la gutta-percha. Il résulte du traitement de l'alcool par le chlore en présence de chaux éteinte et d'hypochlorite de chaux.

La benzine est un liquide limpide, inodore, mobile, doué d'une odeur agréable. Sa densité est d'environ 0.85 à 15°, Elle bout à 86° sous une pression de 0^m760 et est soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone. Elle dissout le camphre, la cire, le mastic, le caoutchouc, la gutta-percha, très peu la gomme laque, le copal, la gomme gutte, la résine animée. Elle s'enflamme aisément en produisant une flamme fuligineuse.

Préparation

Ces sortes de vernis se préparent le plus généralement à froid. Il suffit, pour les obtenir, d'agiter fréquemment le mélange des divers ingrédients que l'on place dans des vases bien bouchés.

FORMULAIRE DES VERNIS A L'ÉTHER AU CHLOROFORME ET A LA BENZINE

VERNIS RÉSINEUX

Vernis pour bijoux

Copal tendre ou dammar en poudre très fine.	250 gr.
Ether sulfurique.	1000 gr.

On place dans un vase en verre pouvant se fermer par un bon bouchon, la quantité d'éther prescrite, et l'on y projette par petites portions la résine préalablement réduite en poudre.

Comme ce vernis bouillonne aisément sous le pinceau, Tingry a proposé de retarder son évaporation, en passant d'abord sur la substance à vernir, une légère couche d'essence de lavande.

Vernis pour tableaux

Vernis au mastic de Winckler

Mastic de choix.	500 gr.
Chloroforme	1000 —

Vernis au succin de Winckler

Succin pulvérisé.	30 gr.
Chloroforme	250 gr.

Après dissolution, on laisse reposer au moins 24 heures, et on soutire le liquide clair qu'il est souvent nécessaire de filtrer.

Vernis au mastic de Winckler

Mastic de choix	500 gr.
Benzine	1000 gr.

Vernis à l'élemi de Winckler

Elémi.	500 gr.
Benzine	1500 gr.

On fait dissoudre et on filtre sur du papier.

Ce vernis qui a une légère couleur d'or, sert pour les tableaux et les bois dorés.

Vernis pour objets de bois précieux

Colophane blonde claire	375 gr.
Mastic	60 —
Benzine	1500 —

Vernis de Böttger pour relieurs

Camphre.	16 gr.
Ether	192 —
Copal blanc bien pulvérisé.	64 —
Alcool à 98°.	64 —
Essence de térébenthine	4 —

On dissout d'abord le camphre dans l'éther. Après dissolution complète, on ajoute le copal. On agite et on laisse déposer à diverses reprises jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus de copal, puis on ajoute l'alcool et l'essence de térébenthine. On agite, on laisse reposer. La couche supérieure est blanche et limpide ; c'est le vernis. La seconde contient le copal non dissous. On décante le vernis. Quant au copal restant, on le reprend par les mêmes dissolvants.

Vernis pour clichés photographiques

Sandaraque	120 gr.
Chloroforme	90 —
Essence de lavande.	4 —

On ajoute :

Alcool à 96°.	600 —

Vernis pour gravures photographiques sur acier

Vernis à la cire

Cire jaune	1250 gr.
Pétrole	250 —
Benzine	30 —

Vernis à la cire et au bitume de Niepce

Cire jaune	15 gr.
Bitume de Judée pur	75 —
Benzine	1500 —

On filtre, on laisse reposer et l'on décante.

VERNIS AU CAOUTCHOUC

Vernis pour objets de photographie

L'éther doit subir une préparation préalable, indiquée par M. Cavallo et que l'on pratique de la façon suivante :

Dans un entonnoir à robinet pouvant se fermer hermétiquement, on introduit 1 partie d'éther sulfurique et 2 parties d'eau distillée. On bouche le flacon et l'on agite de façon à bien mélanger les deux liquides qui se séparent à nouveau par le repos. On laisse écouler la couche aqueuse inférieure. On agite à nouveau l'éther restant avec 2 fois son volume d'eau et l'on continue à opérer de la sorte jusqu'à ce que la quantité d'éther employée soit réduite au 1/5 de ce qu'elle était primitivement.

On prend 1 partie d'éther préparé comme nous venons de l'indiquer, on y ajoute 2 parties de caoutchouc et l'on chauffe doucement au bain de sable.

Vernis au caoutchouc

Caoutchouc	2 parties
Ether sulfurique préparé	1 —
Huile de lin à vernis limpide et chaude .	1 —
Essence de térébenthine chauffée. . . .	2 —

On chauffe au bain de sable le caoutchouc et l'éther sulfurique. La dissolution terminée, on ajoute l'huile au vernis, puis on laisse reposer un peu la masse, après quoi on incorpore l'essence de térébenthine.

VERNIS A L'ALCOOL

Propriétés du dissolvant

L'alcool vinique, C^2H^5OH est un liquide qui résulte de la fermentation de toutes espèces de matières sucrées. Celui qu'on trouve dans le commerce est généralement uni à des proportions d'eau variables avec le mode de préparation et le soin apporté à sa purification. Cette purification est obtenue au moyen de rectifications convenables. Les progrès réalisés depuis quelques années dans cette voie, ont permis de jeter régulièrement sur le marché des alcools à haut titre, c'est-à-dire ne renfermant que de minimes proportions d'eau. Ces conditions sont particulièrement favorables au fabricant de vernis à l'alcool, ces sortes de préparations nécessitant l'emploi d'alcools renfermant le moins d'eau possible.

Lorsqu'il est anhydre, l'alcool se présente sous forme d'un liquide incolore à odeur forte et agréable ; sa saveur est chaude. Il bout régulièrement entre 77 et 78° et a un poids spécifique égal à 0.792.

Il s'enflamme facilement à l'air quand on le met en contact avec un corps en ignition, c'est pourquoi il faut

apporter certains soins à sa manipulation pour éviter les incendies.

Chacun sait que la valeur d'un alcool dépend de sa richesse en principe uti'e, richesse que l'on apprécie par l'emploi de densimètres à graduations particulières. Les plus employés sont les alcoomètres de Gay Lussac et de Cartier. On utilise quelquefois aussi dans le même but, les aréomètres de Baumé.

Quand on emploie l'alcoomètre de Gay Lussac, à la température de 15°, le chiffre indiqué par l'instrument exprime directement la teneur du liquide en alcool pur, mais si la lecture se fait à une température différente de 15°, il faut la ramener à ce qu'elle aurait été si on l'avait déterminée à cette température. On emploie à cet effet des tables de correction telles que celle qui est indiquée ci-dessous.

Table de correction des degrés alcooliques lus aux différentes températures

DEGRÉS DU THERMOMÈTRE	DEGRÉ DE L'ALCOOMÈTRE OBSERVÉ												
	35	40	45	50	55	60	65	70	80	85	90	95	100
10	37.0	42.0	46 9	51 8	56.8	61.7	66 7	71 6	81.5	86 4	91.2	96.0	»
11	36.6	41.6	46.6	51.5	56.4	61.4	66.4	71.3	81.2	86.1	91.0	95 8	»
12	36.2	41 2	46.2	51.1	56 0	61.0	66 0	71 0	80 9	85.8	90.7	95.6	»
13	35 8	40 8	45.8	50 8	55.7	60.7	65.7	70 6	80.6	85 5	90 5	95.4	»
14	35.4	40.4	45.4	50.4	55.3	60.3	65 3	70 3	80.3	85.3	90.2	95.2	»
16	34.5	39 5	44.6	49.6	54.6	59.6	64.7	69.7	79.7	84.7	89.7	94.8	99.8
17	34.1	39.1	44 2	49.3	54.3	59.3	64.3	69 3	79.4	84.4	89.5	94.6	99.7
18	33.7	38.7	43.8	48.9	53.9	58.9	64 0	69 0	79.1	84.1	89 2	94.3	99 5
19	33.3	38.3	43.5	48 5	53.6	58.6	63.7	68.7	78.8	83.9	88.9	94.1	99.3
20	32.9	37.9	43.1	48.2	53.2	58.2	63.3	68.4	78.5	83.6	88.7	93.9	99.1
21	32.5	37.5	42.7	47 8	52.9	57.9	63.0	68 1	78.2	83.3	88.4	93 7	99 0
22	32.1	37.1	42.3	47.4	52.5	57.5	62.7	67 8	77.9	83.0	88 2	93 4	98 8
23	31.7	36.7	41.9	47.0	52 1	57.1	62.3	67.4	77.6	82 7	87.9	93.3	98.6
24	31.3	36.3	41.5	46.6	51.8	56.8	62.0	67 1	77.3	82.4	87.6	93.0	98.4
25	30.9	35.9	41.1	46.3	51.4	56.5	61.6	66.7	77.0	82.1	87.4	92.7	98.2

Il importe souvent à l'acheteur de pouvoir passer facilement du degré centésimal au degré Cartier ou au degré Baumé. L'usage des tables suivantes permet d'atteindre aisément et rapidement ce but.

Table de comparaison de l'aréomètre Cartier, de l'alcoomètre de Gay Lussac et du poids spécifique à 12°,5.

DEGRÉS DE CARTIER	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES	POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS DE CARTIER	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES	POIDS SPÉCIFIQUE
10	0 0	1 000	28	74.8	0.879
11	5.3	0.992	29	77 0	0 872
12	11 6	0 985	30	79.1	0.867
13	18.8	0 977	31	81.2	0.862
14	26 1	0.970	32	83.2	0.856
15	32.6	0.963	33	85 1	0 851
16	37 9	0.956	34	86 9	0.845
17	42 5	0.949	35	88 6	0.840
18	46.5	0.942	36	90.2	0 835
19	50.1	0.935	37	91.8	0.830
20	53.4	0.929	38	93.3	0.825
21	56.5	0.922	39	94 6	0.819
22	59.5	0.916	40	95 9	0.814
23	62.3	0.909	41	97 1	0.809
24	65 0	0.903	42	98.2	0.804
25	67.7	0 897	43	99 2	0.799
26	70 2	0 891	43.75	100.0	0.794
27	72.6	0.885			

Table de comparaison des degrés Baumé et des poids spécifiques

DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE OU DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE OU DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE OU DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE OU DENSITÉ	DEGRÉS BAUMÉ	POIDS SPÉCIFIQUE OU DENSITÉ
60	0.74 227	50	0.78 261	40	0.82 759	30	0.87 805	20	0 93 506
59	0.74 611	49	0.78 689	39	0.83 237	29	0.88 344	19	0.94 118
58	0.75 000	48	0.79 121	38	0.83 721	28	0.88 889	18	0.94 737
57	0.75 393	47	0.79 558	37	0.84 211	27	0.89 441	17	0.95 364
56	0.75 789	46	0.80 000	36	0 84 706	26	0.90 000	16	0 96 000
55	0.75 190	45	0 80 447	35	0 85 207	25	0.90 566	15	0.96 644
54	0.76 590	44	0.80 899	34	0.85 714	24	0 91 139	14	0.97 297
53	0.77 005	43	0.81 356	33	0 86 228	23	0.91 720	13	0.97 959
52	0.77 419	42	0.81 818	32	0.86 747	22	0 92 308	12	0.98 630
51	0 77 838	41	0.82 286	31	0.87 273	21	0 92 903	11	0.99 310

Les alcools d'industrie ne bénéficient du dégrèvement qu'on leur accorde quand ils sont destinés à cet usage qu'autant qu'une opération préalable les a rendus impropres à être consommés en tant que boisson. Cette opération qui porte le nom de *dénaturation*, est régie par une décision prise par le comité consultatif des Arts et Manufactures[1], en date du 25 juin 1893. Aux termes de cette décision, le liquide adopté pour la dénaturation est de l'esprit de bois devant marquer au moins 90° alcoométriques, contenant au maximum 65 0/0 d'alcool méthylique, la portion restante (35 0/0) étant constituée par des impuretés telles que l'acétone, l'acétate de méthyle, le méthylacétil, l'aldéhyde, la méthylamine, le phénol, etc.

L'alcool soumis à la dénaturation devra marquer 90° à la température de 15° (sans correction) ; il ne renfermera que de l'alcool éthylique, de l'eau et les quelques impuretés de tête et de queue que renferment normalement les alcools d'industrie. Pour la fabrication des vernis, on devra de plus y ajouter 2 kilogr. pour 100 de résine ou de gomme résine dont la nature sera déterminée par le fabricant ; cette addition devra être faite devant les agents du service.

On a cherché à substituer à l'alcool d'autres véhicules jouissant de propriétés analogues, tout en ayant un prix de revient moindre. M. Cattel a proposé dans ce but des dissolvants résultant du mélange des alcools vinique ou méthylique avec le naphte de goudron de houille ou avec les hydrocarbures volatils qu'on obtient par distillation ou par destruction pyrogénée des schistes, et en général des diverses matières bitumineuses.

(1) Voyez la nouvelle instruction. *Moniteur scientifique Quesneville*, 1893, p. 808 et suivantes.

Parmi ces divers hydrocarbures, celui qui paraît donner les meilleurs résultats est le benzol.

Enfin, depuis que l'esprit de bois a pu être préparé industriellement dans un grand état de pureté, l'industrie des vernis l'a substitué à l'alcool éthylique pour un certain nombre d'applications, notamment en ce qui concerne les « bibelots parisiens ». Cet esprit de bois est un liquide bouillant à 66°, pesant 0,814 à 0°. Comme l'alcool éthylique, il s'enflamme facilement. Il répond à la formule CH^3OH. La valeur des alcools méthyliques dépend de leur teneur en principe pur; on en apprécie la proportion par l'emploi d'aréomètres qui indiquent le poids spécifique. Comme dans le cas précédent, les résulats ne sont exacts qu'autant que le liquide expérimenté n'est qu'un mélange d'eau et d'alcool méthylique, à l'exclusion d'autres matières.

FABRICATION

La préparation des vernis à l'alcool nécessite l'emploi de solvants riches en alcool, marquant au moins 96° centésimaux. La dissolution de la substance résineuse peut être effectuée, suivant sa nature, à froid ou à chaud. La réparation à froid est ordinairement la plus lente mais elle donne de plus beaux produits.

Certaines résines telles que la sandaraque, le copal, sont assez rebelles à l'action du solvant. Leur dissolution ne peut guère être effectuée qu'en les présentant au véhicule dans un grand état de division. L'emploi de certaines substances résineuses molles ainsi que l'addition ménagée de camphre, facilitent cette action.

Pour préparer de tels vernis à froid, on place dans un récipient pouvant être hermétiquement clos, la résine

divisée, et on verse dessus le dissolvant. On agite de temps à autre jusqu'à dissolution complète. Il arrive fréquemment que certaines portions de la substance résineuse refusent d'entrer en solution. Le mieux dans ce

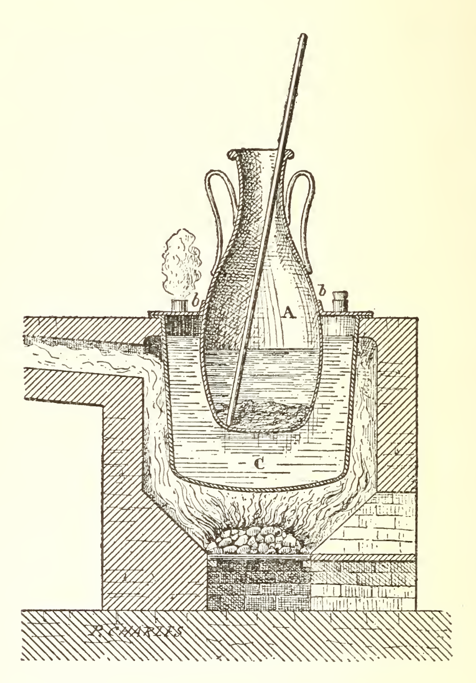


Fig. 20. — Fabrication des vernis.

cas est de soutirer le liquide et d'employer les résidus à la fabrication de vernis communs.

Les vernis à chaud peuvent être préparés soit à l'aide du bain-marie, soit directement à feu nu. Ce dernier mode est généralement adopté par les grandes fabriques. Il exige beaucoup de soins.

La préparation au bain-marie nécessite l'emploi d'appareils analogues à celui représenté fig. 20. Le dispositif doit être tel que la vapeur d'eau ne puisse venir se condenser dans le récipient, ce qui nuirait à la qualité du produit. Il faut éviter de maintenir trop longtemps l'ébullition du liquide car il en résulterait une perte d'alcool

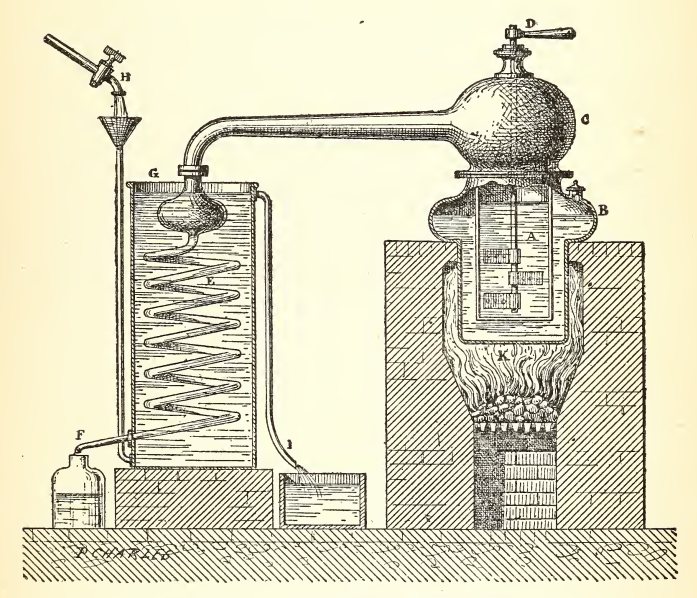


Fig. 21. — Fabrication des vernis.

considérable que l'on peut éviter par l'emploi de l'appareil représenté fig. 21, qui se comprend sans explications (Violette). Il arrive souvent que l'effet de la chaleur tend à agglomérer la substance résineuse qui, par ce fait, ne se trouve plus dans l'état de division si favorable à sa dissolution. Dans ce cas, un mouvement circulaire im-

primé au liquide n'est pas suffisant pour éviter cet effet, il est alors prudent de mélanger à la résine du verre pilé et tamisé. Si à cette précaution, on joint celle de remuer constamment le liquide à l'aide d'un morceau de bois blanc arrondi, on évite totalement cet inconvénient.

La préparation des vernis à feu nu ou au bain de sable doit être effectuée sur un feu doux et ne sera réalisée que pendant le jour pour éviter tout danger d'incendie.

En général, les récipients ne seront remplis qu'aux trois quarts afin de permettre à la dilatation de se faire librement sans qu'on ait à redouter des débordements; il est indispensable de ne présenter à l'alcool que de petites quantités de résine dont on renouvelle l'addition au fur et à mesure de leur dissolution.

Quand la préparation doit renfermer de la résine térébenthine, il est avantageux de la dissoudre à part dans une portion de l'alcool à utiliser et de mélanger les deux dissolutions. Au lieu de cela, on peut aussi fondre la térébenthine à part et la verser dans la dissolution.

La dissolution terminée, on soustrait le récipient à l'influence de la chaleur et l'on continue à remuer le liquide encore pendant quelque temps, après quoi, l'on abandonne au repos en ayant soin de couvrir le vase avec du papier ou une peau de vessie pour éviter qu'il n'y tombe des poussières. Le lendemain, on soutire le liquide et on le laisse déposer à nouveau dans un récipient bouché, jusqu'à obtention d'un liquide limpide que l'on filtre en le jetant sur des entonnoirs garnis d'un tampon de coton cardé et que l'on recouvre de plaques de plomb percées de petits trous. Les premiers liquides qui passent sont généralement troubles et doivent subir une nouvelle filtration.

Les vernis ainsi préparés seront mis dans des récipients

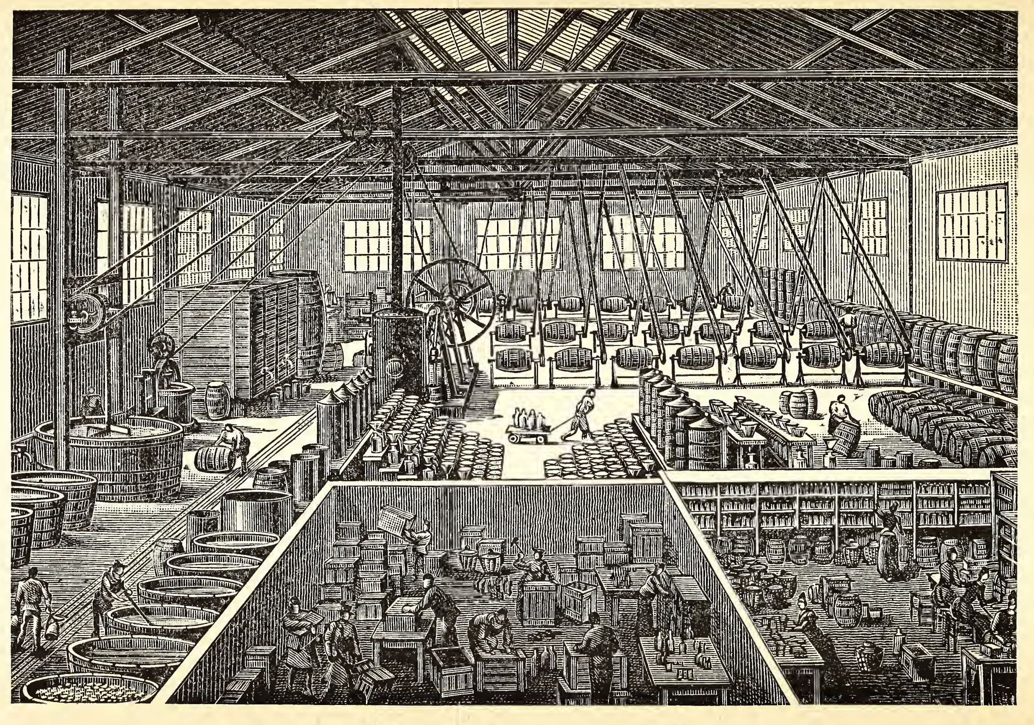


Fig. 22. — Fabrication des vernis à l'alcool (Usine de Dugny).

que l'on fermera hermétiquement et qui seront, autant que possible, conservés à l'abri de la lumière.

L'alcool à 95° ne peut dissoudre que le tiers de son poids de résine, même des plus solubles; cette quantité peut être un peu accrue quand on fait intervenir les résines molles. Pour hâter la solution à froid des résines dans le véhicule, on peut introduire le mélange dans des tonneaux disposés sur des axes horizontaux mus à la vapeur. La fig. 22 représente un de ces dispositifs.

On augmente à la fois la solidité et la souplesse des vernis à l'alcool en y adjoignant un certain nombre d'ingrédients tels que les essences, les huiles, les résines molles, le camphre, etc.

Emplois des vernis à l'alcool

Les vernis à l'alcool ne sont jamais employés pour les grands travaux de peinture, on les réserve pour un certain nombre d'industries telles que : la reliure, l'ébénisterie, la peausserie, les petits objets en métal. L'usage demande le plus souvent des vernis aussi blancs que possible, mais d'autres fois, il exige une coloration particulière à laquelle doit se joindre la transparence et le glacé.

Les vernis à l'alcool s'altèrent en veillissant, ils tournent au « gras » quand ils restent soumis à l'influence de la lumière, surtout en flacons imparfaitement clos, ils perdent de leur siccativité en même temps qu'ils jaunissent.

FORMULAIRE DES VERNIS A L'ALCOOL

I. — VERNIS ORDINAIRES

1° *Vernis à la sandaraque*

Sandaraque.	250 gr.
Alcool à 96°.	500 —

Warrentrapp augmente la solidité et diminue la siccativité de ces vernis en employant la formule suivante :

Vernis à la sandaraque

Sandaraque.	375 gr.
Mastic	250 —
Térébenthine	16 —
Alcool à 96	1875 —

autre formule :

Sandaraque.	125 gr.
Succin	125 —
Mastic en larmes.	60 —

On mélange avec :

Térébenthine de Venise	30 —
Alcool à 96	2000 —

et une certaine quantité de verre pilé puis l'on fait fondre au bain-marie.

On filtre sur une toile après refroidissement.

2° *Vernis à la gomme laque*

(Vernis français)

Gomme laque.	1000 gr.
Hydrocarbures éthylés.	10 lit.

II. — VERNIS POUR RELIEURS

Vernis à la sandaraque

Sandaraque.	500 gr.
Térébenthine de Venise	120 —
Alcool à 96°.	2000 —

Vernis à la sandaraque de Held

Sandaraque	500 gr.
Gomme laque en feuilles	250 —
Térébenthine de Venise	60 —
Alcool à 96°	3 000 —

Vernis au mastic de Held

Mastic en larmes	175 gr.
Térébenthine de Venise	90 —
Sandaraque	90 —
Alcool à 96°	1000 —

Vernis à la gomme laque

Alcool à 92°	400 gr.
Laque en feuilles blanchie	62 —
Essence de lavande.	4 —

Vernis de Paris (*Wiegand*)

Gomme laque.	375 gr.

Camphre	2 gr.
Alcool à 96°.	5000 —
Sucre pulvérisé	2 —

On pulvérise la gomme laque et le camphre et l'on fait dissoudre au bain-marie dans l'alcool. On ajoute le sucre pulvérisé, on filtre aussitôt et on réduit le volume de moitié par la distillation, après quoi on ajoute au liquide encore chaud 4 grammes d'huile essentielle de cannelle de Chine, en agitant pour opérer le mélange ; on peut prendre aussi :

Benjoin de choix.	180 gr.
Laque en écailles	110 —
Sandaraque purifiée	15 —
Mastic en larmes.	15 —
Alcool à 96°.	1000 —

Vernis russe

Laque en écailles.	750 gr.
Benjoin fin.	360 —
Mastic en larmes.	180 —
Alcool à 96	4000 —

Les substances solides pulvérisées sont dissoutes au bain-marie. Le produit est filtré chaud.

Vernis brun de Freudenwoll

Laque blonde en feuilles	120 gr.
Alcool à 92°	800 —
Laque blanche en feuilles	120 —
Alcool à 92°	800 —
Essence de lavande.	8 —

On dissout séparément les deux sortes de laque, on réunit les deux liqueurs qu'on réduit à la moitié de leur volume par la distillation, après quoi, l'on ajoute l'essence.

Vernis au copal de Berzélius

On fait digérer de la poudre de copal avec de l'éther sulfurique, l'on chauffe à l'ébullition la masse sirupeuse qui en résulte, et on la mêle avec de petites quantités d'alcool chaud d'une densité inférieure à 0.820. On agite le tout. La liqueur ainsi obtenue est limpide et peut être étendue autant qu'on le veut avec de l'alcool.

III. — VERNIS POUR OUVRAGES EN BOIS

1° Vernis à la sandaraque

Sandaraque.	180 gr.
Mastic.	125 —
Térébenthine de Venise	250 —
Alcool à 96°.	1500 —

On pulvérise ensemble la sandaraque et le mastic, on mélange avec la térébenthine et l'on dissout dans l'alcool au bain-marie.

Vernis à bois de Spa

Sandaraque lavée 2 fois	5000 gr.
Térébenthine suisse.	4500 —
Alcool à 95°.	18 lit.

Vernis pour menus objets de bois (Tingry)

Sandaraque.	180 gr.
Copal	90 —
Mastic.	90 —
Térébenthine claire	75 —
Verre pilé	125 —
Alcool.	1000 —

Vernis pour objets supportant une certaine fatigue

Sandaraque de choix	500 gr.
Mastic en larmes.	125 —
Verre pilé	250 —
Alcool.	2000 —

Vernis pour meubles amovibles

Sandaraque.	187 gr.
Résine élémi	125 —
Résine animé	32 —
Camphre.	16 —
Verre pilé	125 —
Alcool à 96°.	1000 —

Vernis pour lambris, boiseries, chaises, meubles, etc. (Tingry)

Sandaraque.	187 gr.
Laque plate.	62 —
Colophane, arcanson ou poix résine. . .	125 —
Verre blanc pilé	125 —
Térébenthine claire.	125 —
Alcool à 95°	1000 —

Vernis vénitien

Sandaraque de choix	500 gr.
Mastic en larmes.	360 —
Copal.	120 —
Succin.	120 —
Animé	250 —
Encens	250 —

Vernis anglais

Ces vernis sont obtenus par des procédés particuliers. On fond dans un pot vernissé neuf et bien propre,

375 grammes de térébenthine de Venise. On y ajoute par petites portions un égal poids de sandaraque pulvérisée, en remuant. Le mélange terminé, on verse dans l'eau froide, on concasse en petits morceaux et on dessèche à basse température. On dissout dans 2000 grammes d'alcool à 96°.

Vernis flexible pour objets souples

Sandaraque	750 gr.
Animé.	250 —
Elémi.	250 —
Camphre.	60 —
Alcool.	4000 —

Vernis universel (Miller)

Sandaraque.	125 gr.
Mastic en larmes.	125 —
Camphre.	7,5
Alcool à 96°.	750 —

Vernis des doreurs sur bois (Thion)

Sandaraque	125 —
Elemi	125 —
Mastic en larmes.	125 —
Alcool à 96°	3 lit.

On place les résines dans un alambic avec l'alcool. On fait bouillir pendant 2 heures.

Vernis des brossiers (Held)

Sandaraque	125 gr.
Mastic en larmes.	30 —
Térébenthine de Venise	15 —
Alcool à 96°	375 —

On dissout la sandaraque et le mastic dans l'alcool et l'on ajoute la térébenthine. On filtre sur une toile.

Vernis pour instruments à corde (Tingry)

Sandaraque	125 —
Résine laque en grains	62 —
Mastic	31 —
Benjoin en larmes	31 —
Térébenthine de Venise	62 —
Verre pilé	125 —
Alcool	1000 —

Vernis rouge anglais

Sandaraque	180 gr.
Gomme laque	125 —
Colophane	125 —
Sang dragon	30 —
Alcool à 96°	2000 —

On ajoute ensuite 180 grammes de térébenthine de Venise.

Vernis pour mélanger avec les couleurs

Sandaraque	180 gr.
Laque en feuilles	125 —
Colophane	125 —

On fait fondre et on ajoute 180 grammes de térébenthine de Venise. Après refroidissement on pulvérise et on dissout dans 2000 gr. d'alcool à 96°.

2° *Vernis au mastic*

Mastic en larmes	375 gr.
Sandaraque	12[illegible] —
Alcool à 96°	1000 —
Térébenthine	85 —

Vernis d'or

Mastic en larmes.	250 gr.
Styrax	60 —
Gomme laque en grains.	60 —
Curcuma	15 —
Gomme gutte.	15 —
Aloès succotrin	15 —
Sang dragon	15 —
Alcool à 96°	500 —

Vernis rouge de Thon

Mastic en larmes	60 gr.
Elémi	60 —
Animé	60 —
Encens	60 —
Succin	60 —
Sang dragon.	15 —
Sucre pilé	30 —
Alcool à 96°	1500 —

3° *Vernis à la gomme laque*

Vernis pour meubles en bois blanc

Laque blanchie et récemment préparée .	500 gr.
Alcool à 95.	5 lit.

Vernis allemand

Gomme laque.	500 gr.
Sandaraque	2000 —
Alcool à 95°	18 lit.
Térébenthine de Venise	3000 gr.

Vernis pour les tourneurs, boîtes de buis etc. (Tingry)

Gomme laque en grains	208 gr.
Sandaraque	73 —

Elémi.	62 —
Térébenthine de Venise	73 —
Verre pilé	208 —
Alcool à 96°	1000 —

Vernis au gluten (Perdrix)

Alcool	860 gr.
Gomme laque.	18 —
Gluten	65 —

Vernis pour bois qui peuvent être un peu teintés

Gomme laque en feuilles, blonde ou brune	5000 gr.
Alcool à 90 ou 95	50 lit.

Vernis pour acajou

Gomme laque brune	250 gr.
Santal rouge effilé ou en poudre. . . .	150 —
Alcool à 95°	2 lit. 5

On dissout à part le santal dans 1/2 litre d'alcool et on mélange cette liqueur à la solution alcoolique de gomme laque.

Vernis anglais

Gomme laque bouillie à l'eau et lavée, en poudre	85 gr.
Verre pilé.	40 gr.
Alcool à 95°	1 lit. 13

Ce vernis se prépare à froid. On le colore par addition en proportion convenable de rocou ou de gomme gutte.

Vernis noir

Laque en feuilles	1500 gr.

Alcool à 96°	4000 gr.
Térébenthine de Venise liquéfiée à chaud .	180 —

On y incorpore 45 grammes de noir de fumée.

4° *Vernis au copal*

Copal	180 gr.
Sandaraque	370 —
Mastic en larmes	180 —
Térébenthine de Venise	150 —
Alcool à 96.	2000 —

On fait fondre le copal à feu nu, et quand la masse est en fusion, on y ajoute les autres résines ; on agite, jusqu'à dissolution complète, on laisse un peu refroidir et l'on ajoute l'alcool.

5° *Vernis à la résine*

Vernis de Freudenwoll

Colophane pulvérisée	250 gr.
Alcool à 96.	1000 —

La préparation se fait à froid.

IV. — VERNIS POUR LE MÉLANGE AVEC LES COULEURS

Vernis à la sandaraque

Sandaraque purifiée	500 gr
Colophane de choix	250 —
Gomme laque	500 —
Alcool à 96°	4000 —

On fait fondre ensemble les 3 résines, puis après refroidissement, on pulvérise et on dissout dans la quantité d'alcool indiquée.

Vernis au succin

Succin	250 gr.
Camphre	11 gr.
Alcool à 96°	1250 gr

On filtre après dissolution.

V. — VERNIS POUR MÉTAUX

Vernis pour la serrurerie de Thomson

Sandaraque	575 gr.
Colophane	180 —
Gomme laque	90 —
Essence de térébenthine.	180 —
Alcool à 96°	875 —

Vernis pour objets en fer et en acier

Sandaraque	150 gr.
Mastic	100 —
Elémi	50 —
Camphre	30 —
Alcool à 96°	1000 —

Vernis pour gravures en taille-douce

Mastic en larmes	180 gr.
Sulfure d'arsenic	300 —
Térébenthine purifiée	1000 —
Alcool à 96°	3000 —

Les matières solides doivent être finement pulvérisées avant de les introduire dans l'alcool.

Vernis pour préserver les métaux de l'oxydation, dit vernis anglais

Succin fondu	300 gr.
Laque en écailles	225 —

Safran	75 gr.
Sang dragon. . suivant teinte à obtenir.	
Alcool à 96°.	4500

On fond d'abord le succin au bain-marie en agitant puis les autres résines ensemble.

VI. — VERNIS POUR OBJETS DE BIJOUTERIE

Vernis de Tingry

Laque en grains	180 gr.
Succin	60 —
Gomme gutte.	60 —
Sang dragon	3 —
Safran	2 —
Extrait de santal	1 —
Alcool à 96°	1125 —

Vernis pour donner une teinte d'or aux ouvrages en laiton

Vernis de Wattin

Gomme laque en branches	150 gr.
Gomme gutte.	150 —
Sang dragon	150 —
Rocou	150 —
Safran	32 —
Alcool à 95°	1000 —

VERNIS A L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

Propriétés du dissolvant

L'essence de térébenthine est un liquide incolore, très fluide, à odeur spéciale. Sa densité est de 0.860 et son

point d'ébullition de 156°. Elle est peu soluble dans l'alcool ordinaire, mais se mélange bien à l'alcool absolu. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone la dissolvent ; les huiles et les graisses sont aisément dissoutes par ce liquide.

Abandonnée à l'air, elle absorbe de l'oxygène et finit par se transformer en un produit épais, connu sous le nom d'essence grasse, substance incolore ne jaunissant pas. 10 parties d'essence ainsi traitées ne donnent qu'une partie d'essence grasse.

L'essence du commerce est généralement jaunâtre à cause d'une petite quantité de matière résineuse qu'elle contient (huile de résine) et qui se trouve entraînée pendant la distillation. On peut obtenir un produit blanc en rectifiant ces essences commerciales soit seules, soit avec de l'eau.

On a parfois donné le nom de pinoline, à l'essence extraite de la résine d'Amérique. Cette essence jouit d'une propriété qui lui est particulière, et que M. Winckler a signalée. Elle est en effet très apte à être employée pour laver un panneau verni dans de mauvaises conditions, sans altérer ni dissoudre la couche déjà posée.

Emplois

Ces vernis sont très employés dans la peinture pour intérieurs de bâtiments, métaux, tableaux, etc.

FABRICATION DES VERNIS A L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE

Les vernis à l'essence de térébenthine se préparent très facilement à froid ou à chaud, au bain-marie ou au bain

de sable. On emploie à cet effet les instruments que nous avons signalés dans nos « généralités sur les vernis à l'alcool » et sur lesquels nous ne croyons pas devoir revenir. Nous ne pensons pas non plus, devoir enregistrer dans les chapitres suivants, un nombre de formules aussi considérable que celui que nous avons donné pour les vernis à l'alcool. Ces exemples auront, en effet, suffi à montrer de quelle façon on peut modifier les qualités d'un vernis ; d'ailleurs, la multiplicité des recettes ne signifie rien. On peut dire que chaque fabricant associe les résines à sa façon et que leur choix et leurs proportions respectives lui sont dictés aussi bien par son expérience que par les usages auxquels on destine le produit fabriqué, usages qui exigent des qualités spéciales et des prix de revient fixés à l'avance. Nous nous bornerons donc à signaler des formules représentant chacune des principales classes de vernis que l'on peut avoir à fabriquer.

Le manipulateur pourra, à sa volonté, les modifier par addition de résines ou plus dures ou plus tendres.

L'usage de la résine dammar, si employée à cause de sa solubilité et de sa dureté relative, exige que l'on opère à une température assez élevée parce que, comme l'a fait remarquer Tripier Devaux, cette résine renferme beaucoup d'eau, qui doit être complètement éliminée par l'action de la chaleur puisque sa présence dans le produit final empêche l'obtention de vernis clairs.

Lorsque l'on prépare des vernis au copal et à l'essence de térébenthine, on éprouve des difficultés dues à ce que, si certaines résines tendres, comme le dammar entrent facilement en solution, il n'en est pas de même des copals durs qui sont si estimés. Lorsque l'on veut incorporer de semblables substances à l'essence de térében-

thine, il faut absolument les soumettre à l'action du feu. Quelques variétés peuvent être dissoutes après leur avoir fait subir l'opération de la fusion; dans ce cas, on les incorpore à chaud avec le véhicule; mais le plus souvent il faut non seulement faire fondre le copal, mais encore le maintenir en fusion jusqu'à ce qu'il ait perdu 1/4 de son poids, en opérant comme nous l'avons indiqué (voyez vernis gras). Le produit ainsi obtenu se dissout alors très facilement dans l'essence de térébenthine.

Cette fusion préalable des résines produisant des vernis qui sont toujours plus ou moins colorés, M. A. Demoussy, a cherché à parer à cet inconvénient. Il a proposé, dans ce but, le mode de préparation suivant :

On réduit le copal en poudre fine et on y incorpore peu à peu de l'huile d'aspic tout en continuant à broyer aussi complètement que possible par un procédé mécanique quelconque. Pendant cette opération, le copal disparaît progressivement et l'on obtient finalement un vernis qu'on laisse éclaircir et que l'on filtre.

Lorsque l'on veut étendre une semblable préparation il ne faut pas y ajouter de l'essence de térébenthine, parce que l'addition de ce véhicule aurait pour résultat de provoquer la séparation de la résine copal. Il en serait de même si, au lieu d'employer l'essence de térébenthine, on utilisait l'huile de lin.

La préparation reste limpide lorsqu'on la dilue par addition d'huile d'aspic ou par un mélange d'huile d'aspic et d'essence de térébenthine, renfermant 9 parties de celle-là pour 1 partie de celle-ci.

Les vernis à l'essence s'améliorent en vieillissant.

FORMULAIRE DES VERNIS A L'ESSENCE

I. — VERNIS POUR BROYER LES COULEURS

Formule de Wattin

Mastic en larmes.	144 gr.
Térébenthine	288 —
Essence de térébenthine	1000 —

Les couleurs doivent être broyées à l'huile ou à l'essence pour pouvoir être détrempées avec ce vernis.

Vernis dit de Hollande

Galipot en larmes récent.	100 kil.
Essence de térébenthine	150 à 225 —

On fait fondre le galipot seul dans une chaudière en cuivre ou en fer, jusqu'à ce qu'une prise d'essai portée sur une vitre, montre que la résine est bien transparente. A ce moment, on y ajoute la quantité d'essence requise, on s'assure à nouveau comme précédemment que la masse est bien limpide, on passe au tamis, on laisse refroidir à l'air et on conserve en vases clos.

II. — VERNIS A TABLEAUX

Vernis de Tingry

Mastic mondé et lavé.	334 gr.
Térébenthine de Venise.	42 —
Camphre pulvérisé.	14 —
Verre blanc pilé	139 —
Essence de térébenthine distillée	1000 —

III. — VERNIS POUR INSTRUMENTS DE PHYSIQUE

Vernis de Thomson

Copal pâle et finement pulvérisé	125 gr.
Essence de lavande.	250 —
Essence de térébenthine	750 —

On projette peu à peu le copal dans l'essence de lavande chauffée. Après dissolution, on y ajoute par petites portions à la fois, et en remuant constamment le liquide, l'essence de térébenthine préalablement chauffée.

Vernis de Tripier

Copal tendre (dammar)	500 gr.
Camphre	40 —
Essence de térébenthine.	1000 —

IV. — VERNIS POUR GRAVURES ET LITHOGRAPHIES COLORIÉES

Vernis de Wattin

Mastic en larmes.	143 gr.
Térébenthine	69 —
Essence de térébenthine.	1000 —

On fait tomber le mastic en larmes dans l'essence et l'on chauffe à petit feu. Après dissolution, on soustrait le récipient à l'action de la chaleur et on ajoute la térébenthine. On fait bouillir 8 à 10 minutes. On filtre sur un linge fin, on laisse déposer 48 heures, on décante et on conserve en vase bien clos.

V. — VERNIS POUR LUTHIERS

Vernis de Mailand

Mastic en larmes.	10 gr.

Dammar blanc et très tendre . . .	5 gr.
Essence grasse de térébenthine. . .	100 cent. cubes
Huile de lin ordinaire	5

Dans une bouteille à large fond, on place une couche de verre pilé, puis l'essence grasse préalablement colorée par les colorants convenables, on ajoute le mastic et on abandonne 24 heures en agitant à diverses reprises. On ajoute le dammar et on abandonne encore 24 heures on verse peu à peu l'huile en agitant bien, on laisse reposer 15 jours à l'abri de la lumière vive et on filtre au coton. Il est avantageux de n'employer ce vernis que six à huit mois après sa préparation.

VI. — VERNIS POUR RELIEURS

Vernis de Freudenwoll

Copal fondu	500 gr.
Essence de lavande	60 —
Essence de térébenthine.	300 —

On augmente la siccativité de ce vernis en y ajoutant 60 grammes d'alcool absolu.

VII. — VERNIS D'OR

Sandaraque.	125 gr.
Laque en grain	125 —
Sang dragon	15 —
Curcuma	2 —
Gomme gutte	2 —
Verre pilé	190 —
Essence de térébenthine	1000 —
Térébenthine de Venise liquéfiée	65 —

VIII. — VERNIS POUR MÉTAUX

Coloris ou mutatif

Gomme laque en grains.	124 gr.
Sandaraque ou mastic.	124 —
Sang dragon	16 —
Gomme gutte.	2 —
Verre pilé.	155 —
Térébenthine.	62 —
Essence de térébenthine	1000 —

IX. — VERNIS ORDINAIRES

Vernis de Thomson

Résine de pin.	500 gr.
Essence de térébenthine	2000 —

Vernis de Miller

Sandaraque en poudre fine.	1000 gr.
Essence de térébenthine.	250 —
Essence de térébenthine chauffée. . .	1750 —

Dans un pot vernissé, on mélange intimement les 250 grammes d'essence de térébenthine, à la sandaraque, jusqu'à obtention d'une bouillie sirupeuse que l'on chauffe légèrement de façon à obtenir une dissolution complète. On ajoute alors les 1750 grammes d'essence de térébenthine.

X. — ENCAUSTIQUES

Encaustique pour meubles

Cire jaune en petits morceaux.	50 gr.
Essence de térébenthine	100 —

On coupe la cire en petits morceaux et on la fait fondre au bain marie. La fusion obtenue, on retire du feu, on laisse un peu refroidir et l'on ajoute, en remuant constamment, l'essence de térébenthine.

Encaustique pour carreaux d'appartement

Gomme laque	160 gr.
Cire jaune	1 —
Alcool à 36°	640 —
Galipot	112 —
Arcanson	112 —
Essence de térébenthine	144 —

On dissout d'une part la gomme laque et la cire jaune dans l'alcool et d'autre part le galipot et l'arcanson dans l'essence de térébenthine. On réunit les deux solutions et on passe au tamis.

VERNIS GRAS

FABRICATION DES VERNIS GRAS

Les vernis gras peuvent être considérés comme uniquement composés de substances résineuses et d'huiles à vernis, c'est-à-dire d'huiles grasses préparées. L'addition de dissolvants tels que l'essence de térébenthine n'a qu'un effet : modifier la durée de dessication. La qualité d'un vernis gras dépend donc, en principe, et du soin apporté à la préparation de l'huile grasse et de la nature de la substance résineuse. En pratique, il est d'autres influences capables de modifier profondément le produit final. Nous avons déjà dit (considérations générales sur les résines p. 240), que certaines substances résineuses

n'étaient que partiellement solubles dans les divers réactifs employés à cet effet et que cette solubilité ne pouvait être obtenue qu'en les soumettant préalablement à l'action de la chaleur. On conçoit aisément que cette action doit être ménagée; il faut en effet que l'application de la chaleur produise l'altération cherchée qui se traduit par une solubilité complète, mais il est absolument préjudiciable d'employer une température trop élevée qui, par une action exagérée, provoque la destruction plus ou moins complète de certaines parties constituantes en engendrant des produits bruns de pyrogénation et parfois des dépôts de charbon. Les résines ainsi altérées ne fournissent plus que des vernis plus ou moins colorés et par conséquent de qualité inférieure. Or, en admettant que l'opération ait été convenablement conduite, elle donnera quand même dans certains cas des résultats défectueux parceque, comme nous l'avons déjà fait remarquer, les diverses espèces de résines copals auxquelles correspondent les dénominations commerciales que nous avons fait connaître, ne sont pas constituées par une seule et même matière. Elles sont au contraire mélangées et les diverses sortes qui entrent dans le mélange ont des points de fusion très différents. Un semblable produit, soumis à l'action de la chaleur se comportera mal parce que la résine la plus fusible sera liquéfiée avant que la plus dure n'ait changé d'état. Pour obtenir la fusion de cette dernière, on sera dans l'obligation d'élever la température; on atteindra bien par là, le point de liquéfaction de la résine la moins fusible, mais alors la résine la plus tendre et qui était préalablement en fusion, se trouvant soumise à l'action d'une température trop élevée, subit une décomposition et par conséquent se colóre.

Bien que l'on puisse faire entrer dans la composition

des vernis gras toute espèce de résines, les copals et le succin sont les bases de toutes ces préparations. Les résines copals sont surtout employées en France tandis que le succin est surtout utilisé en Allemagne.

Il résulte des considérations précédentes que le choix de la résine est une opération fort importante. On devra non seulement choisir des échantillons mondés, lavés et bien assortis de couleur, mais il faudra aussi les trier et employer de préférence le copal de Calcutta en gros morceaux peu colorés, avec le moins de poussières, de marrons et de mélanges avec d'autres résines telles que le Bombay et le demi dur. On fera bien attention notamment d'en séparer une résine particulière, rugueuse, qui lui ressemble beaucoup tout en étant plus tendre. On la caractérise facilement parce que les aspérités qui constituent la *chair de poule* ne sont pas terminées par des surfaces arrondies, comme cela arrive dans le copal de Calcutta, mais par une surface plate qui paraît usée par le frottement des morceaux les uns contre les autres, si bien qu'elle est plutôt chagrinée qu'à chair de poule.

Pour préparer un beau vernis, il est indispensable de n'employer que des résines fusibles à la même température, ce que l'on n'obtient que par un triage attentif qui peut être exécuté par l'un des procédés suivants :

Essai par voie sèche (1)

On chauffe fortement, mais sans atteindre le rouge, une barre de fer poli de 5 à 6 millimètres d'épaisseur et l'on place successivement sur cette barre chacun des morceaux de copal. On remarque alors qu'ils se comportent généralement de trois façons différentes. Les uns,

(1) D'après Tripier-Devaux.

les moins fusibles grillent à la façon de la gomme arabique tandis que les autres fondent avec une facilité plus ou moins grande, ce qui permet de les subdiviser en 2 catégories. On sépare ainsi la résine primitive en 3 espèces que l'on assortit chacune par nuance de coloration. On nettoie ensuite au couteau et on casse en fragments d'égal volume.

Essai par voie humide

On commence par assortir le copal de nuance et, qu'il soit entier ou cassé, on le fait tremper dans une solution alcaline composée de : Potasse perlasse 500 grammes, eau de rivière 25 kilog. ; on laisse pendant 48 heures. Au bout de ce temps, on retire le copal, on le place dans un baquet où on le lave à grande eau et où on le remue avec un balai un peu dur. Lorsque de la sorte on a éliminé toute la potasse, on sépare les morceaux les plus ramollis de ceux qui le sont le moins et ceux-ci de ceux qui sont restés presque durs. On fait sécher chaque catégorie sur des toiles au soleil ou à l'étuve. La résine ainsi obtenue est claire et brillante comme du cristal. Celle qui est le moins ramollie est la variété la plus dure.

Dans le but d'accélérer l'opération précédente, on peut opérer de la façon suivante :

On prépare, comme précédemment, une solution alcaline qui pourra même être un peu plus riche en sel de potasse. On la verse dans une chaudière bien propre, on la porte à l'ébullition et on y jette le copal cassé et bien assorti de nuance. On remue avec une spatule en fer, jusqu'à ce que l'on n'entende plus le bruit que produit le copal en venant frapper les parois de la chaudière. A ce moment, on le sépare de la liqueur alcaline et on le

verse dans une manne nageant dans un baquet plein d'eau froide de rivière. On agite de suite et fortement avec un balai en bois assez dur. On sépare plusieurs fois l'eau de lavage que l'on remplace par de nouvelle eau jusqu'à ce que toute la potasse soit éliminée. Le copal est alors bien net et bien brillant. On le sort de l'eau, on le sépare en 3 classes correspondant à des ramollissements différents produits par le traitement précédent, après quoi on dessèche chacune d'elles, soit au soleil, soit à l'étuve, en les plaçant sur des toiles.

Ce que nous venons de dire pour le copal de Calcutta est absolument applicable au copal de Bombay et aussi au succin. Quant au copal dit « à l'italienne » qui ne paraît être que le dernier choix du Calcutta, il se présente en fragments peu épais dont la surface est plutôt chagrinée qu'à chair de poule ; c'est une résine de mauvaise qualité, composée de résidus de résines inégalement dures et pour laquelle on ne peut fournir d'utiles indications.

Fusion des résines

La résine, ainsi triée, doit être soumise à l'action du feu pour devenir soluble.

S'il arrivait qu'on soit dans l'obligation d'employer des résines inégalement dures, il faudrait avoir le soin de fondre chaque sorte à part.

Le procédé le plus généralement suivi consiste à chauffer à feu nu les résines, dans des matras en cuivre posés sur un foyer établi au niveau du sol (fig. 23).

Certains fabricants, qui préparent notamment des vernis de choix, exécutent la fusion dans des cornues de verre chauffées au bain de sable.

Quel que soit le mode adopté, cette fusion des résines exige une attention soutenue et une grande expérience.

L'opération doit être conduite d'une façon particulière, spéciale pour chaque sorte de résine. Tandis que les unes demandent à être saisies par le feu, les autres doivent être chauffées progressivement. Nous ne pensons pas qu'il serait fructueux de décrire le mode de fusion applicable à chaque sorte de résines. L'expérience seule permet de diriger convenablement cette importante opération.

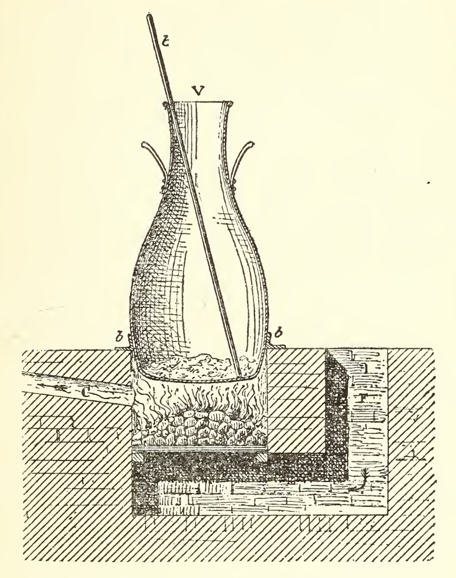


Fig. 23. — Fusion des résines.

Incorporation de l'huile

Il ne faut pas toujours attendre que la totalité de la

résine soit fondue pour y incorporer l'huile à vernis (1) parce que, par un triage imparfait, il peut y avoir des résines inégalement fusibles. Lorsque la plus grande partie de la résine est en fusion, on ajoute l'huile qui ne doit être ni trop froide, ni trop chaude, attendu que dans le premier cas, les résines fondues seraient brusquement refroidies et tendraient à repasser à l'état solide : donc plus d'incorporation possible, au moins d'une façon complète, et production d'un vernis louche. Dans le second cas, il se produirait une vive effervescence qui provoquerait une augmentation subite de volume avec tendance au débordement et comme conséquences : pertes possibles de matières, dangers d'incendie, production d'un vernis trouble. Pour obtenir de bons résultats, il faut opérer avec une huile chauffée à 120 ou 150°. On ajoute l'huile par petites portions dans les résines en fusion. Après la première introduction, on observe s'il y a eu bouillonnement (cas de l'huile trop chaude) ou s'il n'y en a pas eu. Si l'huile est trop chaude, il faut la refroidir promptement par addition d'huile froide avec laquelle on la mélange intimement avant de faire de nouvelles additions. Si au contraire on s'aperçoit que le vernis est louche, c'est que l'huile employée était trop froide, on continue à chauffer simultanément le vernis jusqu'à ce qu'il redevienne limpide, et l'huile à ajouter, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température nécessaire, après quoi, on continue le mélange. Pendant cette opération, il faut fortement agiter la masse pour en opérer le mélange.

Si l'on veut éviter d'obtenir des vernis qui ne sont pas *nifs* c'est-à-dire des vernis qui, sans être troubles, ne sont pas absolument limpides, il ne faut faire l'addition

(1) Pour les huiles à vernis, voyez page 278.

d'huile que quand on est absolument certain que la résine fondue ne renferme plus du tout d'eau. Ce point est atteint lorsque le liquide coule facilement à l'extrémité de la spatule avec laquelle on le brasse.

Quoique l'on ait donné des formules bien définies pour la préparation des vernis gras, les proportions respectives de résines et d'huile varient avec la nature des ingrédients et la température à laquelle s'effectue le mélange. Il faut donc toujours essayer le produit préparé. On opère à cet effet comme l'a indiqué Tripier-Devaux :

Lorsque le mélange a jeté deux ou trois bouillons, on retire un peu de vernis au bout de la spatule qui sert à le brasser et on le laisse tomber sur une vitre. S'il se forme une goutte limpide, durcissant de façon à résister sous l'ongle, c'est qu'il n'y a pas assez d'huile. Si, au contraire, avant de se figer sur le verre, le vernis file entre les doigts, donnant des fils assez longs, et qu'en durcissant, l'ongle y pénètre facilement, sans que la goutte éclate, c'est que le vernis est bon et que les proportions sont convenables. S'il reste gluant sans se figer, c'est qu'on a mis trop d'huile. Tripier-Devaux a reconnu qu'en général, pour obtenir un bon vernis, on doit employer :

Copal dur ou demi-dur	1 partie.
Huile à vernis	1/2 —

Incorporation de l'essence

Le mélange de résine et d'huile étant effectué, il faut encore incorporer l'essence de térébenthine, ce qui exige de grandes précautions. On retire le récipient du feu, afin d'en abaisser la température puis, au moyen d'un réservoir à robinet, on y verse une petite quantité d'es-

sence, préalablement chauffée à une température modérée. L'on brasse énergiquement. Si la température est trop élevée, il se produit un dégagement gazeux et une effervescence dangereuse. Si au contraire, la température est trop basse, le vernis est louche et ce défaut ne peut être corrigé.

L'addition d'essence produit toujours, notamment au début, un grand dégagement gazeux dû à l'évaporation brusque de l'essence et à l'expulsion de vapeur d'eau. On ne doit introduire l'essence en plus grandes quantités que lorsque ce dégagement est terminé. Plus les résines employées sont aqueuses et plus la température de l'essence doit être élevée.

Certains fabricants opèrent d'une façon inverse, c'est-à-dire qu'ils versent le vernis dans l'essence contenue dans un récipient à petite ouverture.

On jette sur une vitre quelques gouttes du produit ainsi préparé. Si elles sont louches, il faut réchauffer le vernis. Si elles sont peu coulantes, c'est que le vernis est trop corsé, il faut ajouter un peu d'essence. Si elles sont trop fluides, le mal est sans remède ; il n'y a qu'une solution : le mélange de ce vernis trop faible avec un vernis trop corsé. Tripier-Devaux a reconnu que, pour préparer un bon vernis, il faut employer un peu plus d'essence que de résine mise en œuvre.

Le vernis, convenablement préparé comme il vient d'être dit, est jeté sur un tamis en toile de laiton pour en séparer les corps indissous, puis on l'abandonne au repos.

Pour faciliter les manipulations, l'huile est contenue dans des récipients montés sur des chariots mobiles sur des rails, ce qui permet de réchauffer ou de laisser l'huile se refroidir aisément. La fig. 24 représente le dispositif adopté dans l'usine de Dugny.

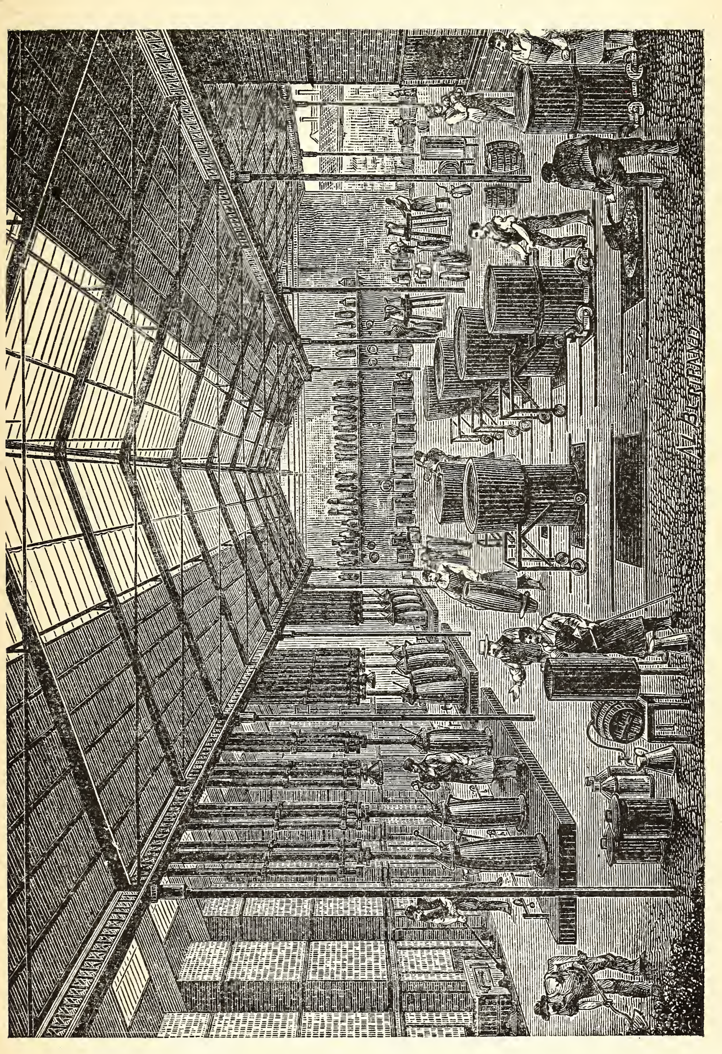


Fig. 24. — Fabrication des vernis gras.

Procédés perfectionnés pour la fabrication des vernis gras

Procédé Bessemer et Heywood

On doit à MM. H. Bessemer et J.-C. Heywood la cons-

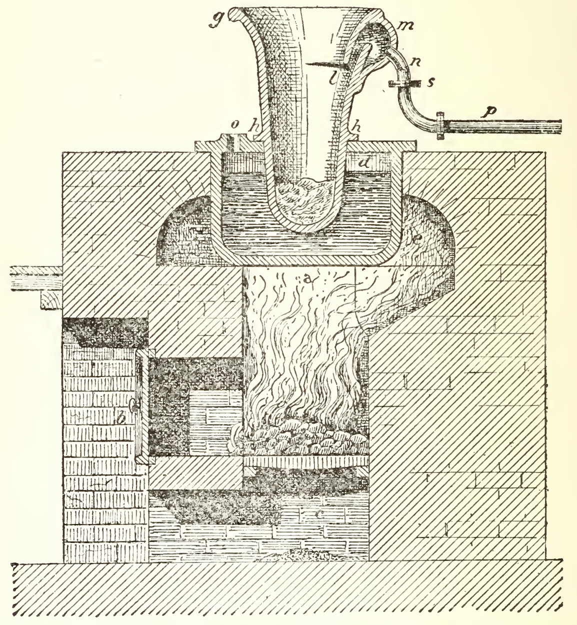


Fig. 25. — Appareil Bessemer et Heywood, coupe verticale.

truction de l'appareil suivant, destiné à fondre les gommes (fig. 25 et 26).

Il se compose d'un foyer *a* situé au-dessous du plancher de l'atelier, muni d'une porte *b* et d'un cendrier *c*. Un carneau *e* débouche en *f*, si bien que la flamme entoure le réservoir *d*, qui est un bain d'alliage fusible (parties égales de plomb et d'étain). Dans ce bain métal-

lique, plonge un récipient *g* en cuivre mince qui sert à fondre les résines. Il est muni d'un collet rivé *h*, *h*, portant trois échancrures équidistantes, correspondant à trois griffes établies à la partie supérieure du bain. Lorsque ces griffes pénètrent dans les échancrures, elles

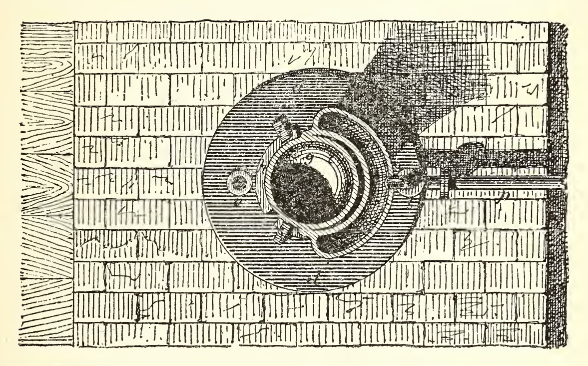


Fig. 26. — Appareil de Bessemer et Heywood, projection horizontale de l'appareil vu en dessus.

empêchent le vase de sortir du bain sous la poussée du métal en fusion.

Le vase qui renferme les résines porte à sa partie supérieure une ouverture qui embrasse la moitié de sa circonférence. La lèvre inférieure est abaissée d'environ $0^m,012$, laissant un intervalle *l* entre la lèvre supérieure et elle. Une pièce circulaire *m*, rivée sur le vase fortifie le pot et fait communiquer son intérieur avec un tube fixe *p*, par l'intermédiaire d'un ajutage *n*. Le tube *p* communique avec un serpentin refroidi par l'eau; à la sortie du liquide aqueux il se sépare en deux branches : l'une verticale descendante d'une hauteur de $0^m,30$ est munie d'un robinet qui permet l'évacuation des liquides condensés, l'autre verticale ascendante com-

munique avec un appareil aspirateur dont le rôle consiste à aspirer l'air et tous les produits non condensés. Une

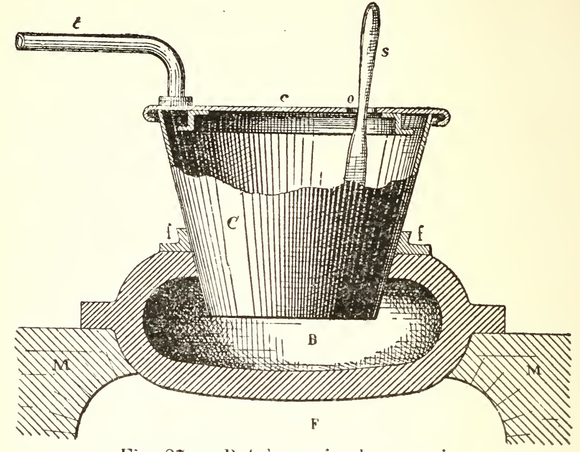


Fig. 27 — Pot à recuire les vernis.

ouverture *o* permet l'introduction d'un thermomètre dans le bain métallique. L'appareil fonctionne de la façon suivante :

On commence à chauffer le bain métallique jusqu'à ce qu'il ait atteint la température requise. On introduit le pot à résine *g* dans ce bain, on le tourne de façon à faire coïncider les tuyaux *n* et *p*. On ne cherche pas à avoir en *s* une jonction imperméable. On introduit la résine et on l'agite à la façon ordinaire par la gueule du pot puis on fait fonctionner le ventilateur. Quand la température tend à s'accroître, on introduit en *o* une pièce de fonte froide qui abaisse la température du bain et qu'on retire après deux ou trois minutes. On peut en général compter sur la chaleur contenue dans la masse fondue.

Lorsque la résine en fusion doit être mélangée à l'huile à la façon ordinaire, on retire le pot du bain métallique et

on transvase la matière, en employant pour cela le côté opposé à l'échancrure, dans un pot à recuire. Ce pot à recuire se compose, fig. 27, d'un pot ordinaire en cuivre C, suspendu au moyen d'un collier *f*, *f*, rivé sur sa circonférence, au centre d'une marmite en fonte épaisse B, soutenue sur le foyer F par le collier L, L. Elle est munie d'un couvercle *c*, à bord rabattu ; le bord inférieur du couvercle touche presque le bord du pot à recuire, laissant un canal annulaire intérieur. Le tuyau *t* réunit ce canal à un serpentin condenseur et à un aspirateur.

La spatule *s* sert, comme d'ordinaire, pour faciliter l'incorporation.

Quand on allume le feu dans le foyer F, la bassine s'échauffe et l'air qu'elle renferme communique sa chaleur au pot C ; cette disposition diminue déjà les variations de température dues aux irrégularités du feu. De plus, comme la marmite B est très épaisse, elle conserve longtemps la chaleur et, par conséquent, donne encore plus de régularité à la chauffe. En faisant fonctionner le ventilateur, les vapeurs émises passent du canal annulaire dans le tuyau *t* et, de là, dans le serpentin où elles sont condensées. Par l'ouverture du couvercle, on fait fonctionner la spatule et on suit la marche de l'opération.

Procédé Violette

M. Violette a cherché à substituer à la pratique aveugle des ouvriers, des conditions précises assujetties à des mesures qui en assurent le succès (1). Ce chimiste ayant constaté que la solubilité du copal croît au fur et à mesure que, par la distillation, il perd une plus grande quantité de matières volatiles, a déterminé la limite

(1) Violette, *Guide pratique de la fabrication des vernis.*

minima de perte capable de donner des produits solubles et a trouvé que cette limite varie de 20 à 25 0/0. Il suffit donc de fondre le copal à 360° en lui faisant perdre par distillation 20 à 25 0/0 de son poids pour obtenir un copal qui se dissout, lentement à froid, plus rapidement vers 100-120°, dans un mélange d'huile et d'essence. Cet auteur a préconisé à cet effet l'emploi de divers appareils

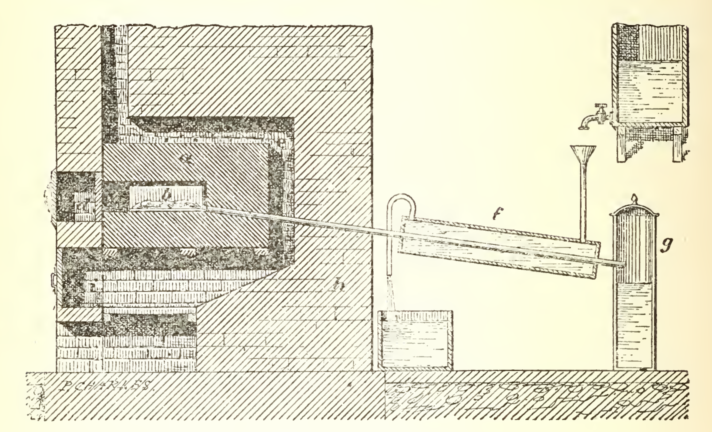


Fig. 28. — Refrigérant.

dont le but est : 1° d'obtenir une température régulière de 360° et égale dans toute la masse; 2° de condenser les produits de distillation. L'emploi de la vapeur d'eau sous pression a, paraît-il, donné d'excellents résultats, car on évite ainsi les coups de feu et la carbonisation plus ou moins complète. La condensation des produits volatils soustrait les ouvriers à l'action des vapeurs irritantes qui se produisent pendant le travail ; elle permet en outre de recueillir un produit huileux dit « huile de copal » qui dissout bien le copal tendre.

A titre d'exemple, nous donnons, pour fixer les

idées, l'un de ces appareils imaginés par M. Violette :

Dans un gros bloc de fonte *a* (fig. 28), pesant 150 kilog. environ, on ménage une cavité, de $0^{m},10$ de largeur à $0^{m},05$ de hauteur et $0^{m},20$ de profondeur, qui reçoit un petit bassin carré en cuivre argenté *b*, contenant 50 grammes de copal en morceaux; cette cavité est fermée par un obturateur mobile *d* et communique par un tube avec un réfrigérant ordinaire *f*, dans lequel circule un courant d'eau froide et qui lui-même s'engage dans le récipient *g*. Le bloc de fonte enveloppé d'une épaisse maçonnerie *h* est placé au-dessus de la grille *i*. On commence par chauffer le bloc de fonte (dont la capacité est vide) jusqu'à la température de 400° au plus, ce qu'on reconnaît au commencement de fusion d'un fragment de zinc déposé dans la cavité; à ce point, on introduit le bassin *b* contenant le copal, on ferme toutes les ouvertures et on maintient la chaleur autant que possible égale, ce qui se fait aisément, la grande masse métallique étant un véritable réservoir de chaleur. Les vapeurs émises sont condensées dans le récipient *g* par le réfrigérant *f*. Quand son volume atteint 1/4 du poids de résine introduite, on arrête l'opération et on coule en plaques minces le copal fondu. L'auteur a obtenu avec cet appareil de fort beaux vernis peu colorés

Lorsqu'en suivant les indications de M. Violette, on a préparé la résine soluble, on l'introduit dans le mélange en proportions convenables d'huile et d'essence chauffé préalablement à 120°, afin d'en éliminer la *totalité de l'eau* que ces substances pourraient renfermer. On peut employer à cet effet, suivant l'importance de la fabrication, soit des vases en cuivre chauffés au bain de sable ou à feu nu, soit une chaudière en cuivre à double fond dans lequel circulera de la vapeur sous une pression de

deux atmosphères, soit une chaudière également en cuivre chauffée par un courant de vapeur à deux atmosphères circulant dans un serpentin établi à l'intérieur de la chaudière.

Procédé anglais

Ce procédé consiste à soumettre à l'action de la chaleur l'huile siccative et les résines contenues dans une même marmite métallique. Il est adopté par un certain nombre de fabricants qui l'emploient à la préparation de quelques vernis. Il ne nous est pas permis de donner plus de détails à cet égard.

MAGASINS ET RÉCIPIENTS

Les essences sont conservées dans un local spécial, isolé; elles doivent être renfermées dans des récipients métalliques pour diminuer autant que possible l'effet désastreux que produirait l'inflammation accidentelle de liquides aussi inflammables.

Les vernis fabriqués sont placés dans des récipients métalliques, soigneusement fermés. Il est bon de les conserver ainsi pendant un certain temps, en les maintenant à une douce température aussi peu variable que possible. Les récipients portent des robinets de vidange qui permettent de faire écouler le vernis au moment de le livrer à la consommation (fig. 29).

Emplois des vernis gras

En raison de leur composition, les vernis gras sont les seuls que l'on puisse employer lorsqu'on doit recouvrir des objets qui sont sujets à des frottements ou à la rencontre des corps durs. On les réserve surtout à tous les objets soumis aux intempéries, à la décoration des

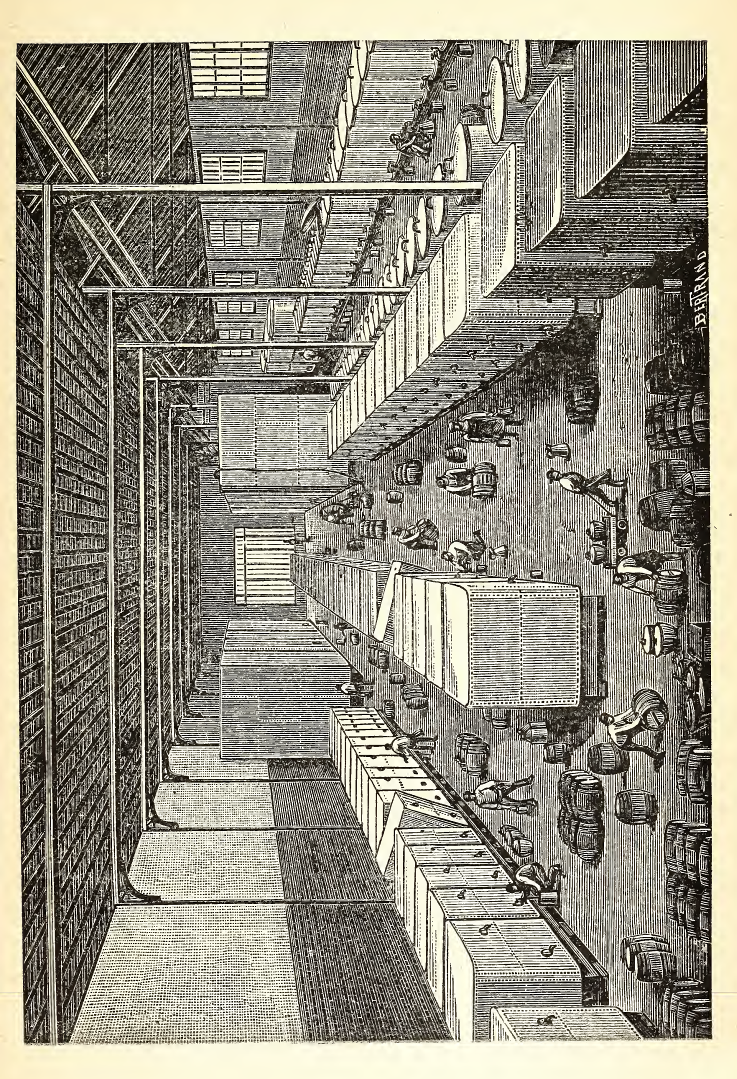


Fig. 29. — Magasin pour la réserve des vernis.

voitures, etc. Tous les grands travaux, surtout ceux de peinture, exigent l'emploi de ces préparations.

Les vernis gras, préparés avec le copal ayant perdu 25 0/0 de son poids par pyrogénation, peuvent servir à détremper les couleurs; tandis que ceux qui sont obtenus par l'emploi de copal n'ayant pas subi cette opération (c'est-à-dire avec les copals tendres ou demi-durs), font durcir les couleurs immédiatement.

FORMULAIRE DES VERNIS GRAS

I. — VERNIS AU COPAL, PAR L'ANCIEN PROCÉDÉ

Vernis au copal dur

Copal dur.	3000 gr.
Huile de lin à vernis.	1500 —
Essence de térébenthine	4000 à 5000 —

On fond le copal soit à feu nu, soit au bain d'alliage, puis on y incorpore d'abord l'huile puis l'essence de térébenthine.

Vernis pour extérieur (Tripier-Devaux)

Copal demi-dur	3000 gr.
Huile à vernis	1500 —
Essence de térébenthine	4000 à 5000 —

La fusion du copal demande une attention soutenue parce que cette résine renfermant beaucoup d'eau, demande à être chauffée assez longtemps sans atteindre une trop haute température qui la noircirait.

Vernis pour intérieur

Copal demi-dur.	4000 gr.
Huile à vernis	1000 à 1500 —
Essence de térébenthine . . .	10000 à 12000 —

Vernis à détremper les couleurs

Copal demi-dur.	3000 gr.
Huile à vernis	1500 —
Essence de térébenthine.	4000 à 5000 —

Vernis pour métaux tels que plateaux de cabaret, etc.

Pousses ou marrons de copal dur . . .	3000 gr.
Bitume de Judée	1250 —
Huile de lin à vernis.	3000 —
Essence de térébenthine	6000 —

On fond le copal seul, puis on ajoute le bitume en menus morceaux, puis l'huile et enfin l'essence.

Vernis au bitume, dit vernis Japon, pour équipages

Marrons de copal dur	3000 gr.
Bitume cuit pendant deux jours. .	1000 à 1250 —
Huile à vernis très siccative. . .	2000 à 3000 —
Essence de térébenthine	6000 à 7500 —

II. — VERNIS AU COPAL PAR LE PROCÉDÉ VIOLETTE

Vernis pour extérieur

Copal dur rendu soluble	125 gr.
Huile à vernis.	1 lit.
Essence de térébenthine	3 —

Vernis pour intérieur

Copal demi-dur rendu soluble	1250 gr.
Huile à vernis	1 lit.
Essence de térébenthine.	3 —

Vernis pour carrosserie

Copal dur rendu soluble.	1250 gr.
Huile à vernis	2 lit.
Essence de térébenthine.	2 —

On y ajoute généralement une petite quantité de térébenthine de Venise.

Vernis Japon pour capotes de voitures

Copal rendu soluble.	1200 gr.
Huile à vernis	1 lit.
Essence de térébenthine.	3 —

Vernis noir, pour fer

Bitume de Judée rendu soluble	1250 gr.
Huile à vernis	1 lit.
Essence de térébenthine	3 —

Vernis pour équipages

Copal dur	2500 gr.
Huile à vernis	4 lit.
Essence de térébenthine	4 —

III. — VERNIS GRAS AU SUCCIN

Ces vernis se préparent à peu près de la même façon que les vernis au copal, c'est-à-dire que la résine doit également subir l'action du feu jusqu'à ce qu'elle ait perdu environ la moitié de son poids. Le mode de fabrication diffère cependant en ce que l'on ne verse pas l'huile dans la résine en fusion. Voici comment on opère quand on applique le procédé dit allemand :

On met le succin pilé et tamisé dans une casserole en fonte, de manière à en couvrir le fond qui doit être plat et on tient cette casserole sur le feu jusqu'à ce que le succin soit fondu et bien liquide. On le coule alors sur une plaque de fonte, en plaques minces et, quand il a subi ce brusque refroidissement, on le casse en petits morceaux. En cet état, il est soluble dans les huiles à vernis. Quand la fusion a été effectuée dans de bonnes conditions, la cassure de la résine fondue et coulée doit être moitié moins brillante que celle de la résine primitive. On prépare d'autre part une huile à vernis en fai-

sant cuire jusqu'à formation d'une pellicule, un mélange composé de :

Litharge pulvérisée et tamisée	500 gr.
Sulfate de zinc en poudre	125 —
Huile de lin	1 lit.

Dans une casserole en fonte, on mélange 1 partie de succin fondu et concassé avec 3 parties d'huile à vernis préparée comme il vient d'être dit, et l'on chauffe jusqu'à disparition de la résine. On ajoute alors 4 parties d'essence de térébenthine et on filtre.

On peut, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, rendre le succin soluble par l'application du procédé Violette dont nous avons parlé au sujet des vernis gras au copal. On prend alors, par exemple :

Succin rendu soluble.	1250 gr.
Huile à vernis	1 lit.
Essence de térébenthine	3 —

Vernis noir, dit du Japon, pour boîtes à thé, plateaux et objets laqués

Succin rendu soluble	600 gr.
Résine de Chine.	100 —
Bitume rendu soluble	100 —
Essence de térébenthine	600 —
Huile à vernis.	300 —

On fait dissoudre ensemble et au bain-marie le succin, la résine de Chine et le bitume dans l'essence de térébenthine, et l'on ajoute ensuite le vernis d'huile.

VERNIS DIVERS

I. — VERNIS A LA GUTTA-PERCHA ET AU CAOUTCHOUC

Vernis pour métaux

Gutta-percha (pétrie à l'eau bouillante)	125 gr.

Essence de térébenthine (variété dite pinoline).	500 gr.
Huile de lin à vernis.	1000 —

Vernis pour dorures

Caoutchouc découpé fin	500 gr.
Essence de térébenthine	3000 —
Huile de naphte rectifiée	500 —
Vernis gras au copal	3000 —

II. — VERNIS A L'HUILE DE RÉSINE

Brevet du 21 *février* 1891, *M. Kuess*

On commence par préparer de l'ambre soluble en broyant ensemble, aussi rapidement que possible, un mélange de 100 parties d'ambre en poudre fine, 50 parties de verre blanc en poudre fine, 50 parties de térébenthine de Venise et 50 parties d'alcool On conserve en vases clos. Plus le mélange vieillit et plus il devient soluble.

On place dans un autoclave 100 parties d'huile de résine, 25 parties d'ambre soluble, 25 parties de copal, 2 parties de litharge et 1 partie de protoxyde de manganèse On chauffe de façon à obtenir une pression de 8 à 10 atmosphères que l'on maintient pendant 6 heures. Il ne reste plus qu'à filtrer [1].

III. — VERNIS AUX HUILES DE HOUILLE ET AU PÉTROLE

On prépare un certain nombre d'enduits en dissolvant des résines communes, soit dans des huiles de houille, soit dans des huiles légères de pétrole. Parmi les diverses sortes commerciales d'huiles de houille, on emploie notamment :

(1) *Moniteur scientifique* de Quesneville, 1891, p. 906.

Les benzines de houille ayant une densité d'environ 0.870 et les huiles de houille variant de 10 à 20 degrés Cartier. On n'obtient de cette façon que des produits communs dans lesquels on incorpore des substances colorées.

IV. — VERNIS POUR CUIRS ET HARNAIS

Colle forte	30 gr.
Savon ordinaire	30 —
Huile à vernis évaporée dans l'alcool. . .	50 —
Amidon de froment	30 —
Noir de fumée quantité suffisante.	

On dissout séparément la colle forte et le savon, chacun dans un litre d'eau, on mélange à chaud les deux solutions, puis on ajoute l'huile à vernis et enfin l'amidon. On met dans un pot sur le feu et on laisse évaporer. Pour employer ce vernis, on le mélange avec un peu d'eau.

V. — ENDUITS POUR LA MARINE

Enduit pour cales de navires

Huile de naphte	45 parties
Colophane	32 —
Essence de térébenthine	12 —
Huile de lin	10 —

On ajoute à cette masse de l'arséniate ou du chromate de mercure.

Vernis et enduits au goudron pour navires, murs et bois

Poix noire	10 kil.
Goudron de houille	25 —
Goudron de bois	25 —

On fait fondre la poix sur un feu doux. Quand

elle est en fusion, on la retire du feu et l'on y ajoute, en remuant, le goudron. On rend ces préparations plus liquides en y ajoutant des huiles lourdes de goudron.

Vernis pour toiles à voiles

Huile lourde de goudron	1000 gr.
Goudron de houille	1000 —
Rouge anglais	125 —

Vernis hydrofuge et protecteur

Caoutchouc coupé fin.	120 gr.
Huile brune de goudron	1000 —
Essence de térébenthine.	2000 —
Huile à vernis	250 —

On dissout le caoutchouc dans l'huile de goudron en opérant en vase clos et en agitant bien ; on ajoute ensuite l'essence de térébenthine et l'huile à vernis.

Vernis pour bois destinés à séjourner dans l'eau (1)

Goudron	100 parties
Chaux hydraulique	100 —

On chauffe le goudron à 70° et on y ajoute, en agitant constamment, la chaux hydraulique.

VI. — VERNIS POUR TOITURES EN CARTON

Goudron de houille redistillé. . . .	25 parties.
Goudron de bois redistillé	12 —
Huile de lin	6 —
Huile d'anthracène	6 —
Acide silicique	10 —
Oxyde de fer.	8 —
Oxyde de plomb	8 —
Silicate de soude	4 —
Magnésie	15 —

(1) *Moniteur scientifique*, 1880, p. 1340.

On mélange intimement à 100° jusqu'à obtention d'une masse homogène (1).

VII. — VERNIS POUR CYLINDRES D'IMPRESSION (2)

Colle de poisson.	180 gr.
Colle forte.	30 —
Alcool	120 —
Gomme arabique	30 —
Eau	1500 —

On fait tremper séparément, pendant une nuit, la colle de poisson et la colle forte dans l'alcool, et la gomme arabique dans l'eau. On porte le mélange à l'ébullition pendant 20 minutes et l'on ajoute 180 grammes de vermillon sec. A froid, cette préparation a la consistance d'un fromage à la crème. Quand on veut l'employer, on la chauffe à 150° et l'on étend avec une brosse. Les rouleaux peuvent être employés une heure après.

VIII. — ENDUITS

Enduit anti-putride, surtout employé pour cales de navire

Huile de naphte.	45 parties.
Colophane.	32 —
Essence de térébenthine.	12 —
Huile de lin	10 —

Enduit ignifuge pour tissus légers (3)

Sulfate d'ammoniaque pur	8 kil.
Carbonate d'ammoniaque pur	2 — 5
Acide borique	3 —

(1) *Moniteur scientifique*, 1892, p. 164 des brevets.
(2) *Moniteur scientifique*, 1890, p. 511 des brevets.
(3) Ces 4 préparations sont dues à M. Jean-Abel Martin.

Borax pur	3 kil.
Amidon	2 kil. ou
Dextrine	0 4 ou
Gélatine	0 4
Eau ordinaire	1000 kil.

Enduit ignifuge pour décors, bois, meubles, berceaux d'enfants, portes, fenêtres

Chlorhydrate d'ammoniaque	15 kil.
Acide borique	5 —
Colle de peau	50 —
Gélatine	1 5
Eau ordinaire	100 kil.

Calcaire pour donner la consistance convenable.

Enduit ignifuge pour toiles grossières cordages, pailles et bois

Chlorhydrate d'ammoniaque	8 kil.
Acide borique	3 —
Borax	2 —
Eau ordinaire	100 —

Enduit ignifuge pour papiers imprimés ou non

Sulfate d'ammoniaque	8 kil.
Acide borique	3 —
Borax	2 —
Eau ordinaire	100 —

TABLE DES MATIÈRES

Pages.

PRÉFACE v

PREMIÈRE PARTIE

COULEURS

INTRODUCTION 1

PHYSIQUE DES COULEURS 4

Rayons colorés, 4. — Couleurs simples et couleurs composées, 5. — Couleurs produites par le mélange de deux couleurs, 7. — Couleurs produites par le mélange de trois couleurs. 8

CHIMIE DES COULEURS 8

Causes qui modifient la coloration des corps, 8. — Action chimique de la lumière, 10. — Considérations sur la fabrication des couleurs, 11. — Emploi des substances colorées, 14. — Charge des couleurs 15

LAQUES COLORÉES 17

Fabrication des laques colorées, 18. — Emploi des laques colorées 28

COULEURS BLANCHES. 29

COULEURS BLANCHES A BASE DE PLOMB 29

CÉRUSE 29

SUCCÉDANÉS DE LA CÉRUSE, 55. — *Blanc d'argent*, 55. — *Blanc léger*, 55. — *Sulfate de plomb*, 56. — *Céruse de Mulhouse*. 56

BLANC DE ZINC 57

BLANC ANGLAIS, 64. — *Couleur de Thomas Griffith* . . 64

COULEURS BLANCHES PEU EMPLOYÉES DANS LA PEINTURE EN BATIMENTS 65

BLANC D'ANTIMOINE. 65

ANTIMONITE, ANTIMONIATE ET TUNGSTATE DE PLOMB . . . 66

COULEURS BLANCHES DU GROUPE DU BARYUM. . 67

Pages.

SULFATE DE BARYTE NATUREL OU BARYTE. 67
SULFATE DE BARYTE ARTIFICIEL OU BLANC FIXE. 69
TUNGSTATE DE BARYTE. 70

COULEURS BLANCHES RENFERMANT DU CALCIUM . 70

CHAUX 70
CRAIES, 72 — *Blanc de Meudon*, 72. — *de Bougival*, 72. — *d'Espagne*, 72. — *de Troyes*, 72. — *de Champagne*, 72. — *Petit blanc* 72
PLATRE, 73. — *Sulfate de chaux*, 73. — *Blanc minéral*, 73. — *Gypse*, 73. — *Blanc d'albâtre* 73

COULEURS BLANCHES SILICATÉES 75

BLANC DE SILICE 75
TALC, 75. — *Craie de Briançon*, 75. — *Pierre de savon*. 75
KAOLIN. 76

COULEURS NOIRES 76

NOIRS MINÉRAUX 76

NOIR DE PRUSSE. 76
NOIR AU CHROMATE DE CUIVRE, 77. — *Noir de Persoz* . . 77

NOIRS A BASE DE CARBONE. 78
NOIRS TIRÉS DES VÉGÉTAUX 79

NOIR DE CHARBON 79
— DE PÊCHES. 79
— DE LIÈGE, 80. — *Noir d'Espagne*. 80
— DE VIGNE 80
— DE D'ALLEMAGNE 80
— DE FRANCFORT 80

NOIRS DIVERS. 81

NOIRS SICCATIFS. 81
— DE FUMÉE 81
— DE HOUILLE 81
— DE RÉSINE 82
— DE LAMPE. 84
— D'OS 87
— D'IVOIRE, 88. — *Noir de Cologne*, 88. — *Noir de velours*. 88
NOIR D'ANILINE 88

COULEURS JAUNES. 89

COULEURS RENFERMANT DE L'ANTIMOINE 89

Pages.

JAUNE DE NAPLES 89

COULEURS RENFERMANT DE L'ARSENIC 91

ARSENITE DE PLOMB 91

COULEURS RENFERMANT DU MERCURE 92

TURBITH MINÉRAL, 92. — *Jaune minéral* 92

JAUNE PAILLE MINÉRAL. 93

— MINÉRAL, 94. — *Jaune de Tuner*, 94. — *Cass l*, 94. — *Kassler*, 94. — *Montpellier*, 94. — *Vérone*, 94. — *Paris* 94

COULEURS RENFERMANT DU PLOMB 96

MASSICOT 96

CHROMATE DE PLOMB 97

JAUNE D'IODURE DE PLOMB 97

COULEURS A BASE DE COBALT 98

AURCOLINE 98

OCRES ET TERRES 98

COULEURS A BASE DE PLOMB ET DE CHROME . . 105

CHROMATES DE PLOMB 108

CHROMES JAUNES 109

— ORANGES 116

CHROMATES DE ZINC 121

CHROMATES DIVERS 125

CHROMATES DE FER OU JAUNE SIDÉRIN. 125

— DE BARYTE OU JAUNE D'OUTREMER 126

— DE CHAUX. 127

COULEURS JAUNES SULFURÉES 127

JAUNES DE CADMIUM 127

SULFURE D'ARSENIC, 131. — *Orpiment*, 131. — *Orpin*, 131. — *Réalgar jaune*, 131. — *Jaune de roi* 131

SULFURE D'ÉTAIN, 132. — *Or mussif*, 132. — *Or mosaïque*. 132

JAUNES VÉGÉTAUX 134

JAUNE INDIEN. 134

GOMME GUTTE. 135

LAQUES VÉGÉTALES 135

STIL DE GRAIN DU COMMERCE. 136

JAUNE DE PERSE A LA GRAINE D'AVIGNON 136

Pages.

COULEURS BLEUES 137

BLEUS DE CUIVRE 137

CENDRES BLEUES, 137. — *de montagne*, 137. — *de chaux*, 137. — *de cuivre*. 137

BLEU PELIGOT, 139. — *de Brême*, 139. — *d'oxyde de cuivre* 139

BLEUS DE FER. 140

BLEUS DE PRUSSE, 140. — *Monthiers*, 146. — *d'Anvers*, 147. — *d'antimoine* 147

BLEU DE TURNBULL, 148. — *Bleu de Paris*. 148

BLEU D'OUTREMER 149

OUTREMER NATUREL. 153

— ARTIFICIEL 154

BLEUS DE COBALT 159

BLEU D'AZUR, 159. — *Bleu de Smalt*, 159. — *de Saxe*, 159. — *de Safre*, 159. — *d'émail*, 159. — *d'empois*, 159. — *Verre de cobalt* 159

BLEU THENARD 160

COERULEUM 161

COULEURS ROUGES. 162

COULEURS RENFERMANT DE L'ARSENIC. 162

ARSENIATE DE COBALT, 162. — Chaux métallique . . . 162

COULEURS RENFERMANT DE L'ANTIMOINE. . . . 163

VERMILLON D'ANTIMOINE 163

COULEURS RENFERMANT DU MERCURE 165

VERMILLON 165

COULEURS RENFERMANT DU PLOMB 171

MINIUM OU ROUGE DE SATURNE. 171

COULEURS RENFERMANT DU FER. 174

SEXQUIOXYDE DE FER, 174. — *Rouge d'Angleterre*, 174. — *Colcotar*, 174. — *Rouge de Prusse* 174

ROUGE DE FER. 176

OCRE ROUGE, 176. — *Bol d'Arménie*, 177. — *Argile ocreux*, 177. — *Bol oriental*, 177. — *Bol rouge*, 177. — *Terre de Lemnos* 177

LAQUES DE CARMIN DE GARANCE. 178

Pages.

LAQUES DE GARANCE. 178

CARMIN DE GARANCE. 179

LAQUES DE BOIS ROUGES. 180

COULEURS A BASE DE COCHENILLE. 182

CARMIN DE COCHENILLE. 182

LAQUE CARMINÉE 185

COULEURS BRUNES. 186

BRUN VAN DYCK. 186

— DE PRUSSE. 186

— DE MANGANÈSE. 187

TERRE DE COLOGNE, TERRE DE CASSEL. 187

BRUN D'ULMINE 187

BISTRE. 187

BITUME. 188

SEPIA. 188

COULEURS VERTES 189

COULEURS VERTES PROPREMENT DITES. 189

COULEURS VERTES RENFERMANT DU CUIVRE, 189. — *Vert de Mittis*, 189. — *Vert métis*, 189. — *Vert de Vienne*, 189. — *Vert de Kirchberger*, 189. — *Vert de Scheele*, 190. — *Vert anglais*, 191. — *Vert de Schweinfurt*, 191. — *Cendres vertes*, 195. — *Vert de Neuwied, vert Pickel*, 195. — *Vert Paul Véronèse*, 196. — *Stannate de cuivre*, 196. — *Laque verte minérale*, 196. — *Vert cristallisé*, 196. — *Vert distillé*, 196. — *Cristaux de Vénus*, 196. — *Fleurs de vert de gris*, 196. — *Vert de Brunswick*, 197. — *Vert de Brême*. 198

TERRES VERTES, TERRE DE VÉRONE. 198

VERT DE MANGANÈSE, 199. — *Vert de Cassel*. 199

VERTS DE COBALT, 200. — *Vert de Rinmann*. 200

VERTS D'OXYDE DE CHROME, 201. — *Vert Guignet* . . . 202

VERTS DE CHROME, 203. — *Vert Schnitzer*, 203. — *Vert Arnaudou* 204

OUTREMER VERT. 205

COULEUR VERTE RENFERMANT DU TITANE. 204

VERTS VÉGÉTAUX, 205. — *Vert de vessie* 205

COULEURS VERTES PAR MÉLANGES. 206

VERTS DE CHROME, 206. — *Cinabre vert*, 205. — *Vert Milori* 206

Pages.

DIVERSES COULEURS VERTES PAR MÉLANGES, 216. — *Vert minéral*, 217. — *Vert sans arsenic*, 217. — *Ocre verte*, 218. — *Vert de Elsner* 218

COULEURS VIOLETTES. 219

Violet de Nuremberg, 219. — *Violet minéral*, 219. — *Violet de Mars*. 220. — *Laques ou violet d'aniline*, 220. — *Couleurs violettes par mélanges* 220

SECONDE PARTIE

VERNIS

MATIÈRES RÉSINEUSES ET RÉSINE. 221

GÉNÉRALITÉS. 221

DESCRIPTION DES MATIÈRES RÉSINEUSES. . . . 223

TÉRÉBENTHINE, 223. — *Térébenthine commune*, 223. — *Térébenthine de Venise*, 224. — *Térébenthine de mélèze* 224

ENCENS AMÉRICAIN OU COMMUN, 225. — *Commun frankincense*, 225. — *Gum Thus*, 225. — *Scrape*. 225

BARRAS OU GALIPOT. 225

COLOPHANE OU ARCANSON. 226

POIX DE BOURGOGNE 227

GOUDRON VÉGÉTAL. 227

BENJOIN 229

LAQUE, RÉSINE LAQUE, GOMME LAQUE 230

ELEMI 232

MASTIC. 232

SANDARAQUE 234

SANG-DRAGON. 234

BITUME, 235. — *Asphalte*, 235. — *Poix minérale*. . . 235

KARABÉ, 236. — *Succin*, 236. — *Ambre jaune* 236

COPALS 238

Copals tendres, 241. — *Animé*, 241. — *tendre de l'Amérique*, 241. — *du Brésil*, 241. — *de Cayenne*, 241. — *Dammar sélan ou friable*, 241. — *Dammar puti ou batu*, 242. — *Dammar austral*, 243. — *Dammar aromatique*, 244. — *Dammar Célèbes*. 244

Copals demi-durs, 245. — *Animé tendre orientale*, 245. — *d'Angola*, 245. — *de Benguela*, 245. —

Pages.

de Sierra Leone, 246. — *de Manille*, 246. — *de Bornéo*, 247. — *de Singapour*, 247. — *de Loango*. . . 247
Copals durs, 247. — *Animé dure orientale* 247

INDUSTRIE DE LA RÉSINE 250
L'ARBRE A RÉSINE, SON TRAITEMENT 250
RÉCOLTE DE LA GEMME 252
FABRICATION DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. 253
FABRICATION DE LA COLOPHANE ET DE LA RÉSINE 255
FABRICATION DES HUILES DE RÉSINE 256
COMPOSITION ET PROPRIÉTÉS DES PRODUITS PROVENANT DE L'INDUSTRIE DE LA RÉSINE 259

HUILES SICCATIVES 262

GÉNÉRALITÉS 262
VARIATIONS DE LA COMPOSITION DES HUILES SICCATIVES PENDANT L'OXYDATION 274
CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA PRÉPARATION DES HUILES A VERNIS 278

PRÉPARATION DES HUILES A VERNIS OU HUILES SICCATIVES 291
PAR L'EMPLOI DE LA CHALEUR SEULE 291
PAR LES OXYDES, HYDRATES OU SELS DE MANGANÈSE . . . 295
PAR LES OXYDES OU LES SELS DE PLOMB 298
PAR LE PLOMB OU L'ÉTAIN MÉTALLIQUES AVEC OU SANS SULFATE DE ZINC 302
PAR LES ACIDES 304
HUILES A VERNIS DIVERSES, 305. — *Huile de résine siccative*, 305. — *Huile de poisson siccative*, 306. — *Huile de poisson siccative pour vernis*. 306

LAQUES ET VERNIS. 307

GÉNÉRALITÉS 307
COLORATION DES VERNIS 314
FABRICATION DES VERNIS 319
VERNIS A L'ÉTHER, AU CHLOROFORME ET A LA BENZINE . . 319
Propriétés du dissolvant 319
Formulaire des vernis à l'éther au chloroforme et à la benzine, 321. — Vernis résineux, 321. — Vernis au caoutchouc 323

Pages.

VERNIS A L'ALCOOL 324
Propriétés du dissolvant 324
Fabrication 329
Formulaire des vernis à l'alcool, 335. — Vernis ordinaires, 335. — Vernis pour relieurs, 336. — Vernis pour ouvrages en bois, 338. — Vernis pour le mélange avec les couleurs, 344. — Vernis pour métaux, 345. — Vernis pour objets de bijouterie. 346
VERNIS A L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE 346
Propriétés du dissolvant 346
Fabrication des vernis à l'essence de térébenthine . 347
Formulaire des vernis à l'essence, 350. — Vernis pour broyer les couleurs, 350. — Vernis à tableaux, 350. — Vernis pour instruments de physique, 351. — Vernis pour gravures et lithographies coloriées, 351. — Vernis pour luthiers, 351. — Vernis pour relieurs, 352. — Vernis d'or, 352. — Vernis pour métaux, 353. — Vernis ordinaires, 353. — Encaustiques 353
VERNIS GRAS 354
Fabrication des vernis gras, 354. — Triage des résines par voie sèche, 356. — Triage des résines par voie humide, 357. — Fusion des résines, 358. — Incorporation des huiles, 359. — Incorporation de l'essence, 361. — Procédés perfectionnés pour la fabrication des vernis gras. 364
Magasins et récipients 370
Emplois des vernis gras 372
Formulaire des vernis gras, 372. — Vernis au copal, 372. — Vernis au copal par le procédé Violette, 374. — Vernis gras au succin, 375. — Vernis gras au succin par le procédé Violette 376
VERNIS DIVERS, 376. — Vernis à la gutta-percha et au caoutchouc, 376. — Vernis à l'huile de résine, 377. — Vernis aux huiles de houille et au pétrole, 377. — Vernis pour cuirs et harnais, 378. — Enduits pour la marine, 378. — Vernis pour toitures en carton, 380. — Vernis pour cylindres d'impression, 380. — Enduits 381

ANGERS, IMPRIMERIE BURDIN ET Cie, RUE GARNIER, 4.

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

19, rue Hautefeuille, près du boulevard Saint-Germain.

NOUVEAU DICTIONNAIRE DE CHIMIE, illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, *à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des médecins, des pharmaciens, des laboratoires municipaux, de l'Ecole centrale, de l'Ecole des mines, des Ecoles de chimie, etc.*, par E. Bouant, agrégé des sciences physiques, professeur au lycée Charlemagne. Avec la collaboration de professeurs, d'ingénieurs et d'industriels. Introduction par M. Troost, membre de l'Institut. 1 vol. gr. in-8 de 1200 pages, avec 400 figures.............. 25 fr.

DES COULEURS et de leurs applications aux arts industriels, à à l'aide des cercles chromatiques, par E. Chevreul, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 2e *édition.* 1 vol. in-folio, avec 27 planches coloriées, cart......................... 40 fr.

DES COULEURS, au point de vue physique, physiologique, artistique et industriel, par E. Brucke. 1 vol. in-16, de 344 pages, avec 46 fig. (*Biblioth. scientifique contemporaine)*......... .. 3 fr. 50

LA LUMIÈRE ET LES COULEURS, par Aug. Charpentier, professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 1 vol. in-16 de 525 pages, avec 20 figures. (*Bibliot. scientifique cont.*)... 3 fr. 50

LE DESSIN ET LA PEINTURE, par Ed. Cuyer, prof. aux Ecoles de la ville de Paris. 1 vol. in-16 de 350 p., avec 250 fig..... 5 fr.

LES MATIÈRES COLORANTES ET LA CHIMIE DE LA TEINTURE, par Tassart, ingénieur-répétiteur à l'Ecole centrale, 1 vol. in-18 jésus, avec 26 fig., cart. (*Bibl. des conn. utiles*). 4 fr.

L'INDUSTRIE DE LA TEINTURE, par Tassart. 1 vol. in-18 jésus, avec 56 fig., cart. (*Bibl. des connaissances utiles*....... 4 fr.

AIDE-MÉMOIRE PRATIQUE DE PHOTOGRAPHIE, par A. Londe, 1 vol. in-18 jésus de 320 pages, avec 51 fig. et 1 pl. en photo-collographie, cart. (*Biblioth. des connaiss. utiles*).... 4 fr.

LA PHOTOGRAPHIE et ses applications aux sciences, aux arts et à l'industre, par J. Lefèvre, 1 vol. in-16 de 350 p. avec 100 fig. (*Bibliothèaue scientifique contemporaine)*................ 3 fr. 50

Les théories et les notations de la chimie moderne, par ANTOINE DE SAPORTA. Avec une introduction par C. FRIEDEL, de l'Institut, 1889, 1 vol. in-16 de 336 p. . 3 fr. 50

Ce volume débute par une introduction de M. Friedel, en faveur de l'emploi de la notation atomique, aujourd'hui usitée dans le monde entier. Cet ouvrage sera d'un grand secours aux jeunes chimistes qui ont besoin de se mettre, dès le principe, au courant de la notation chimique et de la constitution des corps.

Le lait, études chimiques et microbiologiques, par EMILE DUCLAUX, de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, 1887, 1 vol. in-16, de 335 p., avec fig. . . 3 fr. 50

M. Duclaux considère le lait suivant les diverses formes qu'il revêt avant d'entrer dans la consommation : *lait, beurre* et *fromage*.

Constitution physique du lait, analyse du beurre, action de la lumière et des microbes sur la matière grasse du lait. La caséine, la présure, et les éléments du lait, exposé des méthodes d'analyse du lait. La coagulation du lait par la prématuration des fromages, analyse des fromages, composition des divers fromages Cantal. Brie, Roquefort, Gruyère, Parme et Hollande).

Le cuivre et le plomb, dans l'alimentation et l'industrie, au point de vue de l'hygiène, par le professeur ARMAND GAUTIER, membre de l'Institut, 1 vol. in-16, de 310 pages. . . . 3 fr. 50

Deux métaux toxiques nous accompagnent partout : le cuivre et le plomb. Ils nous fournissent nos ustensiles usuels, amènent l'eau dans nos villes, entrent dans la confection des vases où nous préparons nos aliments journaliers.

Quelle est l'influence, sur la santé publique, de l'absorption continue à petite dose, de ces deux métaux? Le cuivre, contrairement à l'opinion admise, semble, sinon inoffensif, du moins incapable d'entraîner des accidents graves ou mortels. Il en est tout autrement du plomb. Industriels, chimistes, médecins, gens du monde, etc., chacun consultera utilement, cet ensemble de recherches qui touchent à la fois aux questions techniques les plus variées et aux intérêts les plus puissants de l'hygiène et de l'alimentation publique. (*Journal de pharmacie*).

L'alcool au point de vue chimique, agricole, industriel, hygiénique et fiscal par A. LARBALETRIER, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture du Pas-de-Calais, 1888, 1 vol. in-16 de 312 pages, avec 62 figures. . . . . 3 fr. 50

Propriétés physiques. Caractères chimiques. Dérivés. Matières alcoolisables. Fermentation alcoolique. Boissons alcooliques. Distillation. Alcools d'industrie. Purification et rectification. Spiritueux et liqueurs alcooliques. Altérations et falsifications. Action sur la santé. Usages. Impôts.

La coloration des vins par les couleurs de la houille, méthode analytique et marche systématique pour reconnaître la nature de la coloration, par P. CAZENEUVE, professeur de chimie à la Faculté de Lyon, 1886, 1 vol. in-16 de 318 p. avec 1 pl. 3 fr. 50

M. Cazeneuve a réuni tous les documents relatifs à l'emploi, pour la coloration des vins, des matières colorantes extraites de la houille.

La première partie est consacrée à l'étude toxicologique de ces composés.

La 2e partie, consacrée à la recherche chimique des couleurs de la houille dans les vins, énumère les caractères généraux du vin naturel, des vins fuschsinés, sulfofuchsinés, colorés par la safranine, les rouges azoïques, etc.

La 3e partie la plus importante est intitulée : *Marche systématique pour reconnaître dans un vin les couleurs de la houille*. (*Journal de pharmacie et de chimie*).

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT POSTAL

Bulletin mensuel des nouvelles publications de la

LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS

Rue Hautefeuille, 19, près le boulevard Saint-Germain, à Paris

CHIMIE — PHYSIQUE — ÉLECTRICITÉ TECHNOLOGIE — INDUSTRIE

CHIMIE

ANDOUARD. Nouveaux éléments de pharmacie, par ANDOUARD, professeur de chimie à l'école de médecine de Nantes, 4e *édition*. 1892, 1 vol. gr. in-8, de 950 p., avec 200 fig. cart.......... 20 fr.

Annuaire de chimie, comprenant les applications de cette science à la médecine et à la pharmacie, par MM. E. MILLON et J. REISET. 1845-1851, 7 vol. in-8 de chacun 700 à 800 pages (52 fr. 50). 7 fr.

BARRAL (Et.). **Le sucre du sang**, son dosage, ses variations, sa destruction, 1889, gr. in-8, 93 p., avec 1 pl........... 2 fr. 50

BASTIDE. Les vins sophistiqués. Procédés simples pour reconnaître les sophistications usuelles, 1889, 1 vol. in-16 de 160 p. 2 fr.

BEALE. De l'urine, des dépôts urinaires et des calculs, composition chimique, caractères physiologiques et pathologiques. Traduit et annoté par A. OLLIVIER et G. BERGERON. 1865, 1 vol. in-18 jésus de xxx-540 p., avec 136 fig............... 7 fr.

BEAUVISAGE Les matières grasses, caractères, falsifications et essai des huiles, beurres, graisses, suifs et cires. 1891, 1 vol. in-16, de 324 pages, avec 90 figures, cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*) .... 4 fr.

Matières grasses en général, huiles animales, huiles végétales diverses, huile d'olives, beurres, graisses et suifs d'origine animale, beurres végétaux, cires animales, végétales et minérales.

BECHAMP (J.). **Nouvelles recherches sur les albumines** normales et pathologiques. 1888, 1 vol. in-8 de XLII-258 p..... 6 fr.

BERIER. Bactériologie de la grippe, 1892, in-8, 104 p. 2 fr. 50

BERNARD (Claude). **Leçons sur les anesthésiques et sur l'asphyxie**. 1875, 1 vol. in-8, avec figures...................... 7 fr.

— **Leçons sur les effets des substances toxiques et médicamenteuses** 1883, 1 vol. in-8, avec figures... .... 7 fr.

BIÉTRIX. Le thé, falsifications et richesse en caféine des différentes espèces, par BIÉTRIX, pharmacien de 1re classe. 1892, 1 vol. in-16, de 160 p. avec fig.......................... 2 fr.

BOCQUILLON-LIMOUSIN. Formulaire des alcaloïdes et des glucosides. 1894, 1 vol. in-18, de 300 p. cart.............. 3 fr.

BONNET (V.). **Précis d'analyse microscopique des denrées alimentaires**. Caractères, procédés d'examen, altérations et falsifications, par V. BONNET, préparateur à l'Ecole de pharmacie, expert du Laboratoire municipal. Préface par L. GUIGNARD, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie. 1890, 1 vol. in-18, de 200 pages, avec 163 figures, et 20 pl., en chromotypographie cart.. 6 fr.

BOUANT (E.). **Nouveau dictionnaire de chimie**, illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts, à l'agriculture et à l'industrie, *à l'usage des chimistes, des industriels, des fabricants de produits chimiques, des agriculteurs, des médecins, des pharmaciens, des laboratoires municipaux, de l'Ecole centrale, de l'Ecole des mines, des Ecoles de chimie, etc.*, par E. BOUANT, agrégé des sciences physiques. Introduction par M. TROOST, membre de l'Institut. 1888, 1 vol. gr. in-8 de 1220 pages, avec 400 figures....... 25 fr.

Sans négliger l'exposition des théories générales, dont on ne saurait se passer pour comprendre et coordonner les faits, on s'est astreint cependant à rester le plus possible sur le terrain de la chimie pratique. Les préparations, les propriétés, l'analyse des corps usuels sont indiquées avec tous les développements nécessaires. Les fabrications industrielles sont décrites succinctement, de façon à donner une idée précise des méthodes et des appareils.

Ce dictionnaire a donc sa place marquée dans les laboratoires de chimie appliquée. Mais il ne s'adresse pas seulement à ceux qui manipulent ; il est destiné aussi à devenir le *vade mecum* de tous ceux qui, sans faire de la chimie l'objet de leurs constantes études, ont cependant besoin de se tenir au courant des progrès incessants d'une science que toutes les autres mettent sans cesse à contribution.

BOUDIN. **Etude sur l'eau en général et sur les eaux potables en particulier**. 1874, in-8, 52 pages................ 2 fr.

BOURGOIN. **Principes de la classification des substances organiques**, par E. BOURGOIN, professeur à l'Ecole de pharmacie. 1876, in-8, 100 pages............................ 2 fr. 50

BRANCHE. **Le chlorure de sodium** et les eaux chlorurées sodiques. Eaux minérales et eaux de mer. 1885, 1 vol. gr. in-8, de 295 pages.. 6 fr.

BRAUD (A.). **Recherches sur l'air confiné**. Détermination de la proportion de l'oxygène et de l'acide carbonique de la température au point de vue de l'hygiène. 1880, in-8, 76 p. avec fig. 2 fr.

BRIAND (J.) et **CHAUDE** (E.). **Manuel complet de médecine légale**, contenant un *Traité élémentaire de chimie légale*, par J. BOUIS, professeur à l'Ecole de pharmacie de Paris. 10ᵉ *édition*, 1879, 2 vol. gr. in-8, avec 5 pl. et 37 figures......... 24 fr.

BROUARDEL et **OGIER**. **Le laboratoire de toxicologie**, méthodes d'expertises toxicologiques, travaux du laboratoire, 1891, 1 vol. gr. in-8, de 224 pages avec 30 figures............... 8 fr.

BUCK (de). **La série aromatique en thérapeutique**, 1890, 1 vol. in-18 de 180 pages, cartonné.............................. 5 fr.

CARLES (P.). **Influence exercée sur les réactions chimiques** par les agents physiques autres que la chaleur. 1880, in-8, 144 p.. 3 fr. 50

CAUVET. **Procédés pratiques pour l'essai des farines**, caractères, altérations, falsifications, moyens de découvrir les fraudes. 1888, 1 vol. in-16 de 97 p., avec 74 fig. (*Petite Bibl. scient.*) 2 fr. 50

CAVENTOU. **Recherches chimiques sur quelques matières animales** saines et morbides. 1843, in-8 (1 fr.)........... 50 c.

CAZENEUVE (P.). **La coloration des vins**, par les couleurs de la houille. Méthodes analytiques et marche systématique pour reconnaître la nature de la coloration, par le Dʳ P. CAZENEUVE, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Lyon. 188[illegible] 1 vol. in-16, de 324 p. 1 pl. (*Bibliothèque scient. cont.*).. 3 fr[illegible]

— **Résumé analytique du cours de chimie organique**. 18[illegible], 1 vol. in-8. de 286 pages.............................. 7 fr. 50

CHAPUIS. **Précis de toxicologie**, par le Dʳ CHAPUIS, professeur agrégé de chimie à la Faculté de médecine de Lyon. 2ᵉ *édition*, 1889, 1 vol. in-18 jésus de 750 pages avec 54 figures, cart. 8 fr.

CHAPUIS. Influence des corps gras sur l'absorption de l'arsenic. 1880, in-8, 105 pages.......................... 2 fr. 50
— **Rôle chimique des ferments figurés.** 1880, in-8, 172 p. 3 fr. 50
COREIL. Falsifications des pâtes alimentaires, altérations et coloration artificielle. 1889, in-8, 20 pages.................. 1 fr.
DELEFOSSE. La pratique de l'analyse des urines et de la bactériologie urinaire. 5ᵉ *édition,* 1893, 1 vol. in-18 de 212 pages, avec 26 pl. comprenant 103 figures, cartonné..... 4 fr.
DENIS. Nouvelles études chimiques, physiologiques et médicales sur les substances albuminoïdes. 1856, 1 volume in-8.. 3 fr. 50
ESPEIGNES. Etudes expérimentales sur les microbes des eaux. 1890, gr. in-8, 126 p................................ 3 fr.
DUBRISAY. Conservation des substances alimentaires par l'acide salicylique. 1881, in-8, 22 pages.................. 1 fr.
DUCLAUX (E.). **Le lait,** études chimiques et microbiologiques, par E. Duclaux, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences et à l'Institut agronomique. 1887, 1 vol. in-16, de 336 p., avec figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*). 3 fr. 50
DUQUESNEL (H). **De l'aconitine cristallisée,** 1885, in-8.. 1 fr.
— **De l'absinthine,** 1886, in-8................................ 50 c.
DUVAL (Jules). **Sur la genèse des ferments figurés.** 1878, in-8, 160 pages.. 3 fr.
ENGEL. Nouveaux éléments de chimie médicale et de chimie biologique, avec les applications à l'hygiène, à la médecine légale et à la pharmacie. par R. Engel, professeur à l'Ecole Centrale, membre correspondant de l'Académie de médecine, 4ᵉ *édition*, 1892, 1 vol. in-8, de VIII-672 p., avec 107 fig..... 9 fr.

Ce livre est un guide précieux pour ceux qui veulent suivre les progrès de la chimie moderne ; car bien qu'il ait eu un but spécial, les applications de la chimie à la médecine, l'auteur a pu, grâce à la façon dont il a mis en évidence des lois générales et grâce à la netteté avec laquelle il en a tiré les conséquences particulières, présenter un ensemble complet des lois chimiques.

— **La série grasse et la série aromatique.** 1876, in-8. 110 pages.. 2 fr. 52
FAURÉ. Analyse chimique des eaux du département de la Gironde, 1863, in-8.. 3 fr.
FERRAND (A.). **De l'empoisonnement par les phénols.** 1876, in-8, 70 pages.. 2 fr.
FLORENCE (A). **Les alcaloïdes des solanées.** 1886, gr. in-8, 123 pages.. 2 fr. 50
FREIRE (Domingos). **Recueil de travaux chimiques.** 1880, 1 vol. in-18 jésus de 335 pages, avec figures...................... 5 fr.
GABALDA. (A.). **Accidents causés par la benzine et la nitrobenzine.** 1879, gr. in-8, 55 pages.......................... 1 fr. 50
GALLOIS. De l'oxalate de chaux. dans les sédiments de l'urine, dans la gravelle et les calculs. 1859, gr. in-8, 104 pages. 2 fr. 50
GALTIER (C.-P.). **Traité de toxicologie** générale et spéciale, médicale, chimique et légale. 1855, 3 vol. in-8 (12 fr. 50).. 10 fr.
GARNIER (L.). **Ferments et fermentations.** Étude biologique des ferments, rôle des fermentations dans la nature et l'industrie, par Léon Garnier, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Nancy. 1888, 1 vol. in-16, de 318 pages, avec 65 figures.. 3 fr. 50
— **De l'analyse immédiate,** 1880. in-8.......................... 2 fr.

GAUTIER (A.). **Sophistication et analyse des vins,** par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris, 4e *édition*. 1891, 1 vol. in-18 jésus de 356 p., avec 4 pl. color. cartonné.. 6 fr.

— **Le cuivre et le plomb,** dans l'alimentation et l'industrie, au point de vue de l'hygiène. 1 vol. in-18 jésus de 310 p... 3 fr. 50

GAUTRELET. Urines, dépôts, sédiments, calculs. Applications de l'analyse urologique à la séméiologie médicale. 1889, 1 vol. in-18 jésus, avec 80 figures.. 6 fr.

GERSON (N.). **L'examen du lait des nourrices,** 1892, gr. in-8, de 100 pages.. 3 fr.

GREHANT. Les poisons de l'air, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, asphyxies et empoisonnements, par N. GRÉHANT, professeur au Muséum. 1890, 1 vol. in-16 de 320 p. avec 21 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)............... 3 fr. 50

Propriétés physiques et chimiques de l'acide carbonique. Dosage de l'acide carbonique. Action toxique. Action anesthésique. Propriétés physiques et chimiques de l'oxyde de carbone. Absorption. Elimination. Applications physiologiques et hygiéniques (Gaz d'éclairage. Poêles mobiles, etc.).

GUERIN (G.). **Origine et transformation des matières azotées** chez les êtres vivants. 1886, in-8, 81 pages................ 2 fr.

GUETTE (Gustave). **La fuchsine.** 1882, in-18, 60 pages.. 1 fr. 25

GUICHARD. Précis de chimie industrielle, par P. GUICHARD, professeur de chimie à l'Ecole industrielle d'Amiens. 1894, 1 vol. in-16 de 422 pages avec 68 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).. 5 fr.

— **L'eau au point de vue industriel**. 1894, 1 vol. in-16 de 400 pages avec 100 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).. 5 fr.

— **Au fond d'une goutte d'eau**. (Microbes et impuretés de l'eau), 1893, gr. in-8.. 1 fr.

GUILLAUD. Les ferments figurés. 1876, in-8, 117 p.... 2 fr. 50

HALLER. Théorie des alcools. 1879, in-8, 132 p........... 3 fr.

HEBERT (L.). **Action de la chaleur** sur les composés organiques. 1869, in-8, 103 pages.. 2 fr.

HOUDAILLE. Les nouveaux hypnotiques. 1893, gr. in-8, 240 pages.. 5 fr.

JAMMES. Aide-mémoire d'essais et de dosages des médicaments, des produits alimentaires, des produits physiologiques, pathologiques, agricoles et industriels. 1893, 1 volume in-18, de 309 pages avec figures, cartonné.. 3 fr.

— **Aide-mémoire d'analyse chimique et de toxicologie**. 1892, 1 volume in-18 de 288 p., avec 67 figures, cartonné....... 3 fr.

— **Aide-mémoire de chimie,** 1892, 1 vol. in-18 de 279 pages, avec 53 fig. cart.. [illegible]

— **Aide-mémoire de pharmacie chimique**. 1892, 1 vol. [illegible]8, de 300 pages avec fig. cart.. 3 fr.

JUNGFLEISCH (E). **Manipulations de la chimie**. Guide pour les travaux pratiques de chimie, par E. JUNGFLEISCH, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie et au Conservatoire des Arts et Métiers, membre de l'Académie de Médecine. 2e *édition*, 1893, 1 vol. gr. in-8 de 1180 p., avec 374 fig., cartonné............ 25 fr.

En écrivant ce livre, l'auteur s'est proposé de fournir à ceux qui commencent l'étude de la chimie, les renseignements techniques que ne peuvent leur donner les ouvrages ordinairement consacrés à l'exposé de la science. Se plaçant à un point de vue essentiellement expérimental, il a voulu faire un guide pour les travaux pratiques de chimie, indiquant les conditions dans lesquelles chaque expérience doit être réalisée, les difficultés qu'elle peut présenter, les moyens à employer pour en assurer le résultat. Les opérations les plus importantes relatives, soit à l'analyse chimique, soit à la préparation ou à l'étude des éléments et de leurs composés, y sont passés en revue. En un mot, il a cherché à diminuer les difficultés auxquelles s'arrêtent trop souvent les personnes qui désirent se livrer à l'étude de la chimie expérimentale.

Dans cette nouvelle édition l'auteur a donné l'interprétation des réactions dans la notation atomique en même temps que dans la notation équivalente.

LACOTE (A.). **Synthèse des corps azotés.** 1880, in-8, 181 pages.......... 2 fr. 50

LEFERT (Paul). **Aide-mémoire de chimie médicale,** 1893, 1 vol. in-16, de 300 p., cart.......... 3 fr.

LEFORT (Jules). **Traité de chimie hydrologique,** comprenant des notions générales d'hydrologie et l'analyse chimique des eaux douces et des eaux minérales. 2e *édition*, 1873, 1 vol. in-8 de 798 p., avec 50 figures et 1 pl. chromo-lithographiée... 12 fr.

LEIDIE. Etude toxicologique sur le mercure. 1889, in-8, 43 pages.......... 1 fr. 50

LEJEAL. L'Aluminium, le magnésium, le baryum, et le strontrum par LEJEAL, préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers. 1894, 1 vol. in-16 de 400 pages avec 100 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).......... 5 fr.

LEVERRIER La métallurgie, par U. LE VERRIER, professeur à l'Ecole des mines et au Conservatoire des Arts et Métiers. 1894, 1 vol. in-16 de 350 p., avec 150 fig. cart.......... 5 fr.

LYONNET. De la densité du sang, sa détermination, ses variations physiologiques et pathologiques. 1892, gr. in-8, 160 p. 4 fr.

MACÉ (E.). **Traité pratique de bactériologie,** par E. MACÉ, professeur à la Faculté de médecine de Nancy. 2e *édition*, revue et augmentée, 1892, 1 vol, in-8, de 744 p., avec 201 fig...... 10 fr.

— **Les substances alimentaires étudiées au microscope,** surtout au point de vue de leurs altérations et de leurs falsifications. 1891, 1 vol. in-8, 500 p., 402 fig. et 24 pl. color. dont 8 reproduites d'après les *Etudes sur le vin* de L. PASTEUR. 14 fr.

MALPERT-NEUVILLE. (R.). **Examen bactériologique des eaux naturelles.** 1887, in-8, avec 32 fig.......... 2 fr.

MERCIER (J.). **Guide pratique pour l'analyse des urines.** Procédés de dosage des éléments de l'urine, tables d'analyse, recherches des médicaments éliminés par l'urine, par Gustave MERCIER, pharmacien de 1re classe. 1892, 1 vol. in-18 jésus, 192 p., 36 fig. 4 pl. en couleurs, cartonné.......... 4 fr.

MILLON (E.). **Recherches chimiques sur le mercure,** et sur les constitutions salines. 1846, in-8, 116 pages (2 fr. 50).... 50 c.

— **Sa vie et ses travaux de chimie,** 1870, 1 vol. gr. in-8, de 327 pages, avec portrait.......... 7 fr.

MONAVON. La coloration artificielle des vins, 1890, 1 vol. in-16, de 160 pages.......... 2 fr.

MORELLE (E.). **L'air atmosphérique.** 1886, in-8, 126 p. 2 fr. 50

OGIER. Assainissement de la Seine et utilisation agricole des eaux de la ville de Paris. 1890, in-8, 52 p.......... 2 fr.

— **Toxicologie.** Voy. BROUARDEL et OGIER.

PATRIGEON. Recherches sur le nombre des globules rouges et blancs du sang. 1877, in-8, 96 p., avec 20 pl............. 4 fr.

POGGIALE. Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes, comprenant l'analyse des gaz et des métaux, la chlorométrie, la sulfhydrométrie, l'acidimétrie, l'alcalimétrie, la saccharimétrie, etc., 1858, 1 vol. in-8 de 606 p, avec 171 fig. 9 fr.

PROTHIÈRE. (E.). **Les eaux potables**, 1891, in-8, 110 p. 3 fr.

PRUNIER (L.) **Etude chimique et thérapeutique sur les glycérines.** 1885. in-8... 2 fr.

RASPAIL. Nouveau système de chimie organique, fondé sur les nouvelles méthodes d'observation, précédé d'un traité complet sur l'art d'observer et de manipuler en grand et en petit dans le laboratoire et sur le porte objet du microscope. 2e *édition.* 1838, 3 vol. in-8, et 1 atlas in-4 de 20 planches............ 30 fr.

RÉVEIL. Des cosmétiques au point de vue de l'hygiène et de la police médicale, 1862, in-8.............................. 1 fr. 50

— **Du lait**, 1856, in-8, 140 pages............................ 2 fr. 50

RICHE (A.). **L'art de l'essayeur**, par A. RICHE, professeur de chimie minérale à l'Ecole de pharmacie de Paris, 1888, 1 vol. in-16 de 394 p., avec 94 fig. cartonné.. .... 4 fr.

— **Monnaie, médailles et bijoux**, essai et contrôle des ouvrages d'or et d'argent, 1889, 1 vol. in-16 de 396 p., avec 65 fig. cartonné (*Bibliothèque des connaissances utiles*)........................ 4 fr.

ROBIN (Ch.) et **VERDEIL** (F.). **Traité de chimie anatomique et physiologique**, normale et pathologique, 1853, 3 vol. in-8, avec atlas de 45 pl. en partie coloriées...................... 36 fr.

ROUVIER (J.). **Le lait**, par le Dr JULES ROUVIER, professeur à la Faculté française de médecine de Beyrouth, 1893, 1 vol. in-18, de 350 pages avec figures.................................. 3 fr. 50

ROUX (G.). **Précis d'analyse microbiologique des eaux**, suivi de la description et de la diagnose des espèces bactériennes des eaux, par le Dr GABRIEL ROUX, directeur du bureau municipal d'hygiène de la ville de Lyon. 1892, 1 vol. in-18 de 404 pages, avec 73 figures, cartonné.. 5 fr.

SAPORTA (A. de). **Les théories et les notations de la chimie moderne**. Préface par FRIEDEL, membre de l'Institut. 1888, 1 vol. in-16 de 320 p. (*Bibl. scient. contemporaine*)..... 3 fr. 50

— **La chimie des vins. les vins manipulés et falsifiés.** 1889, 1 vol. in-16 de 160 pages avec fig. (*Petite Biblioth. scient.*). 2 fr.

SOUBEIRAN. Nouveau dictionnaire des falsifications et des altérations des aliments, des médicaments et de quelques produits employés dans les arts, l'industrie et l'économie domestique ; exposé des moyens scientifiques et pratiques d'en reconnaître le degré de pureté, l'état de conservation, de constater les fraudes dont ils sont l'objet, par J.-LÉON SOUBEIRAN, professeur à l'Ecole de pharmacie de Montpellier. 1874, 1 vol. gr. in-8, de 640 p., avec 218 fig.. 14 fr.

TARDIEU. Etude médico-légale et clinique sur l'empoisonnement, avec la collaboration de Z. ROUSSIN, pour la *partie de l'expertise médico-légale relative à la recherche chimique des poisons. 2e édition.* 1875, 1 vol. in-8 de XXII-1.072 pages avec 53 figures et 2 pl.. 14 fr.

THELMIER. Des accidents dans les laboratoires de chimie, 1866, in-8, 76 pages.. 2 fr.

THORION. Influence du travail intellectuel sur les variations des éléments de l'urine. 1853, gr. in-8, 120 p. avec 7 pl.. 3 fr. 50

TRILLAT. Les produits chimiques employés en médecine, composition chimique, fabrication industrielle, analyse et essai des nouveaux médicaments synthétiques, par A. TRILLAT, ingénieur chimiste, expert au Tribunal civil de la Seine. Introduction par M. SCHUTZENBERGER (de l'Institut) 1894, 1 vol. in-16 de 400 pages avec 100 figures, cart. (*Encyclopédie de chimie industrielle et de métallurgie*)................................ 5 fr.

VERNOIS (Max.) et **BECQUEREL** (Alfred). **Analyse du lait des principaux types de vaches, chèvres, brebis, bufflesses.** 1857. in-8, 35 pages.. 1 fr.

VILLE (J.). **Manipulations de chimie médicale**, par J. VILLE, professeur de chimie médicale à la Faculté de médecine de Montpellier. 1893, 1 vol. in-18 jésus de 200 p. avec fig. cart.... 4 fr.

VILLIERS. Recherche des poissons végétaux et animaux. 1882, in-8, 130 pages.................................. 2 fr. 50

WEISS. Le cuivre, par WEISS, ingénieur des mines. 1894, 1 vol. in-16 de 400 pages avec 96 figures, cart. (*Encyclopédie de chimie industrielle et de métallurgie*)......................... 5 fr.

ZUNE. Analyse des beurres, 1892, 2 vol. gr. in-8......... 25 fr.

PHYSIQUE — ÉLECTRICITÉ

ABEILLE. L'électricité appliquée à la thérapeutique chirurgicale, 1870, gr. in-8, 110 pages........................ 3 fr.

ALLIOT. La vie dans la nature et dans l'homme. *Rôle de l'électricité dans la vie universelle*, 1869, 1 vol. in-18 de 340 p., avec figures.. 4 fr.

ALVARENGA. Précis de thermométrie clinique générale, 1882, in-8, 397 pages.................................. 12 fr.

— **Des thermomètres cliniques**, 1830, in-8, 28 pages..... 2 fr.

— **De la thermosémiologie et de la thermacologie**, 1873, in-8, 142 pages.. 2 fr. 50

BARTHELEMY (A.-J.-C.). **L'examen de la vision** devant les conseils de révision et de réforme, dans la marine et dans l'armée et devant les commissions de chemins de fer, 1889, 1 vol. in-16, de 336 p., avec fig. et pl. col. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)....................................... 3 fr. 50

BEAUMONT (Elie de). **Leçons d'hydraulique.** 1 volume, in-8, de 291 pages avec 4 pl...................................... 5 fr.

BECKENSTEINER. Etudes sur l'électricité.

— **Maladies des voies respiratoires et de la stérilité**, 1876, 1 vol. in-8, 352 pages.................................. 7 fr. 50

— **Traitement de l'épilepsie**, par l'électricité statique, 1859, in-8, 80 pages avec pl................................ 2 fr. 50

— **De l'impuissance** et de sa guérison par l'électricité statique, 1876, in-8, 32 pages.................................. 1 fr. 50

— **De l'amaurose** et de sa guérison par l'électricité statique, 1877, in-8, 47 pages.. 2 fr.

BECQUEREL (Edm.). **Mémoire sur les phénomènes électrocapillaires**, 1869-1880, 2 mémoires in-4, 158 p............. 6 fr.

BECQUEREL et **BIOT. Mémoire sur la phosphorescence produite par la lumière électrique**, 1830, in-4, 39 pages... 2 fr.

BECQUEREL et **BRESCHET. Recherches sur la chaleur animale** au moyen des appareils thermo-électriques, 1839, in-4, 23 pages.. 1 fr. 50

BERGONIÉ. Phénomènes physiques de la phonation, 1883, in-8, 140 pages, avec figures.................................. 3 fr. 50

BEZ. La ventilation, 1885, gr. in-8, 68 pages................ 2 fr.

BONNEJOY. Des moyens pratiques de constater la mort par l'électricité à l'aide de la faradisation. 1866, in-8, 32 p.. 1 fr. 25

BORDIER. De l'acuité visuelle, étude physique et clinique. 1893, gr. in-8, 163 p. avec 25 fig. et 1 pl..................... 5 fr.

BOREL (A.). **L'électrolyse.** Applications industrielles et médicales. 1886, in-8, 104 pages.................................. 2 fr. 50

BOUDIN (J.-Ch.-M.). **Traité de géographie et de statistique médicales.** 1857, 2 vol. gr. in-8, avec 9 cartes et tableaux. 20 fr.

BRASSEUR. Applications du polyscope et de la galvanocaustie aux affections de l'appareil dentaire, 1879, in-8, 90 pages, avec 40 figures.. 3 fr.

BRUCKE et **SCHUTZENBERGER. Des couleurs**, au point de vue physique, physiologique artistique et industriel, par Ernest BRUCKE, professeur à l'Université de Vienne, traduit par Paul SCHUTZENBERGER (de l'Institut), 1 vol. in-16 de 344 pages, avec 46 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)..... 3 fr. 50

BUIGNET. Manipulations de physique. Cours de travaux pratiques, par H. BUIGNET, professeur à l'Ecole de Pharmacie. 1877, 1 vol. in-8, de 800 p., avec 275 fig. et 1 pl. col. cart........ 16 fr.

Les travaux de physique, si nécessaires pour le chimiste, sont souvent négligés dans les laboratoires de chimie. L'ouvrage de M. Buignet, dans les mains de l'étudiant et du professeur de chimie, rendra de très grands services.

Citons parmi les sujets traités : poids spécifiques, aréométrie, mesure de volume des gaz, thermométrie, changement de volume et changement d'état, calorimétrie, hygrométrie, transmission de la chaleur rayonnante, pouvoir conducteur, électrolyse, galvanoplastie, application des électro-aimants, photométrie, goniométrie, observations microscopiques, lumière polarisée, analyse spectrale, photographie.

CHARPENTIER (Augustin). **La lumière et les couleurs**, au point de vue physiologique, par Aug. CHARPENTIER, professeur de physique médicale à la Faculté de médecine de Nançy. 1888, 1 vol. in-16 de 325 p., avec 20 figures (*Bibl. scient. cont.*). 3 fr. 50

COLLADON (D.) et **STURM** (C.). **Mémoire sur la compression des liquides** et la vitesse du son dans l'eau. 1887, in-4, 90 p., 4 pl. et 1 carte.. 4 fr.

COUVREUR. Le microscope et ses applications à l'étude des végétaux et des animaux. 1888, 1 vol. in-16, de 350 pages, avec 75 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)..... 3 fr. 50

CURE. Photométrie scolaire, 1888, gr. in-8, 47 p., avec 3 pl. 2 fr.

CYON. Principes d'électrothérapie. 1873, 1 vol. in-8, de VIII-272 p., avec figures.. 4 fr.

CZERMAK (J.-N.). **Du laryngoscope** et de son emploi en physiologie et en médecine. 1860, in-8 avec 2 pl. et 31 fig....... 3 fr. 50

DALLET (G.). **La prévision du temps et les prédictions météorologiques.** 1887, 1 vol. in-16 de 360 p., avec 39 fig. 3 fr. 50

— **Les merveilles du ciel.** 1888, 1 vol. in-16 de 350 pages avec 40 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)..... 3 fr. 50

DAMIAN. Action physiologique de l'électricité statique, 1890, gr. in-8, 52 pages.. 1 fr. 50

D'ASSIER. Le ciel. 2e *édition*. 1886. 1 vol. in-16 de 336 p. 3 fr. 50

DAUBRÉE. Observations sur la chute de Météorites. In-4. avec 1 pl. et 1 carte .... 2 fr. 50

DE LA RIVE. Traité d'électricité théorique et appliquée, 1854-1858, 3 vol. in-8, avec 447 figures.......................... 27 fr.

DESPLANTES. De l'électricité statique médicale, 1878, in-8, 112 pages.. 2 fr.

DESRUELLES (L.). **Monographie du compteur électrolytique**. 1892, gr. in-8, 31 pages, avec figures .... 2 fr.

DIACON. Décomposition de la lumière. 1867, in-8, 136 p. 3 fr.

DUVAL (Mathias). **La technique microscopique et histologique**. 1878, 1 vol. in-16 de 313 pages, avec 43 figures..... 3 fr. 50

ENGELARD. L'éclairage électrique, manuel pratique des ouvriers électriciens et des amateurs pour le choix des appareils, le montage, la conduite et l'entretien des installations. 1894, 1 vol. in-16 de 448 p. avec 203 fig. cart.................... 4 fr.

FOUQUÉ Les tremblements de terre, par FOUQUE, professeur au Collège de France, membre de l'Institut, 1888, 1 vol. in-16 de 320 p., avec 50 fig. (*Bibliothèque scient contemp.*)....... 3 fr. 50

GAY. Théorie physique de la phonation. 1876, in-8, 70 p. 1 fr. 50

GALEZOWSKI. Traité iconographique d'ophtalmoscopie. 1885, 1 vol. in-4, avec 28 planches en chromo, cart....... 35 fr.

— **Echelles optométriques et chromatiques**, accompagnées de tables pour le choix des lunettes. 1883, in-8, 34 planches noires et coloriées cart................................... 7 fr. 50

— **Echelles portatives des caractères et des couleurs**, pour mesurer l'acuité visuelle 1890, in-18, 38 planches, cart.. 2 fr. 50

GIBOUX. Le microphone et ses applications en médecine. 1878, gr. in-8, 46 pages, avec figures............................ 3 fr.

GIRAUD-TEULON. La vision et ses anomalies. Cours théorique et pratique sur la physiologie et les affections fonctionnelles de l'appareil de la vue, par le Dr GIRAUD-TEULON, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, membre de l'Académie de médecine. 1881, 1 vol. in-8, 936 pages. 119 figures.................. 20 fr.

— **Leçons sur le strabisme et la diplopie**. 1863, in-8, x-220 pages, avec 45 figures.................................... 4 fr.

— **De l'influence sur la fonction visuelle binoculaire** des verres convexes ou concaves. 1860, gr. in-8, 27 pages... 1 fr. 50

GORDON (J.-E.-H.). **Traité expérimental d'électricité et de magnétisme**, par J.-E.-H. GORDON, secrétaire de « The British association », traduit et annoté par M.-J. RAYNAUD. directeur de l'Ecole de télégraphie, précédée d'une introduction par M.-A. CORNU, membre de l'Institut. professeur de physique à l'Ecole polytechnique. 1881, 2 vol in-8, ensemble 1,332 pages, avec 58 planches et 371 figures................................. 35 fr.

GUN. L'électricité appliquée à l'art militaire, par le colonel GUN, 1889, 1 vol. in-16 de 380 pages, avec 140 figures... 3 fr. 50

HERAUD. Jeux et récréations scientifiques, applications faciles des mathématiques, de la physique, de la chimie et de l'histoire naturelle. 1884, 1 volume, in-18 jésus de 636 pages, avec 2 7 figures, cartonné.. 4 fr.

IMBERT (A.). **Traité élémentaire de physique biologique**, par A. IMBERT, professeur de physique à la Faculté de Montpellier. 1894, 1 vol. in-8 de 900 p , avec 400 fig..................... 14 fr.

Cet ouvrage remplace le *Traité élémentaire de physique médicale* de WUNDT, MONOYER et IMBERT.

— **Les anomalies de la vision**. Introduction par E. JAVAL, directeur du laboratoire d'ophtalmologie à la Sorbonne. 1889, 1 vol. in-16 de 376 pages, avec 48 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)....................................... 3 fr. 50

IMBERT (A.). **De l'interprétation et de l'emploi du pouvoir dioptrique** et de la dioptométrie métrique en ophtalmologie. 1883, gr. in-8, 47 pages.................................. 1 fr. 50

— **De l'astigmatisme**. 1883, gr. in-8, 110 pages.............. 2 fr.

— **De l'état de l'accommodation de l'œil** pendant les observations au microscope. 1889, in-8, 26 pages.................... 1 fr.

JAMMES. Aide-mémoire de physique. 1892, 1 vol. in-18 de 300 p., avec 112 fig. cart.. 3 fr.

LECOQ (H.). **Eléments de géographie physique et de météorologie.** 1836, 1 vol. in-8, avec 4 pl. (9 fr.)................ 3 fr.

LEFERT (Paul). **Aide-mémoire de physique médicale.** 1893, 1 vol. in-16 de 300 p., cart....................................... 3 fr.

LEFÈVRE (J.). **Dictionnaire d'électricité et de magnétisme,** illustré de figures intercalées dans le texte, comprenant les applications aux sciences, aux arts et à l'industrie, par Julien Lefevre, agrégé des sciences physiques, professeur au Lycée et à l'Ecole des sciences de Nantes, avec une introduction par M. Bouty, professeur à la Faculté des sciences de Paris. 1891, 1 vol. gr. in-8 de 1,160 pages, avec 1,200 figures.............. 25 fr.

Le *Dictionnaire* de M. Lefèvre est une encyclopédie complète à la portée de tous : les articles y sont pondérés et chaque matière a reçu le développement que comportait son importance.

L'exécution typographique est très soignée et les gravures ont été multipliées.

L'Electricien. Revue internationale de l'Electricité.

Cet ouvrage est une véritable encyclopédie électrique, où l'on trouvera un exposé complet des principes et des méthodes en usage aujourd'hui, ainsi que la description de toutes les applications. Tout est présenté sous une forme concise et claire, et complété très heureusement par un choix judicieux des figures, l'ordre alphabétique des matières présente de grands avantages, en réduisant au minimum le temps nécessaire aux recherches.

Le Moniteur industriel.

Le *Dictionnaire* de M. Lefèvre nous semble si complet, si bien au courant des découvertes les plus récentes que nous ne craignons pas d'affirmer que chacun pourra, suivant ses travaux, y trouver des renseignements assez complets pour ne pas être obligé de recourir aux ouvrages spéciaux souvent longs à consulter.

L'Ingénieur Conseil.

LEFÈVRE (J.). **L'électricité à la maison.** 1889, 1 vol. in-16 de 396 p., avec 209 fig. cart. (*Bibliot. des connaissances utiles*). 4 fr.

Production de l'électricité ; piles ; accumulateurs ; machines dynamos ; lampes à incandescence ; régulateurs ; bougies ; allumoirs : sonneries ; avertisseurs automatiques ; horlogeries ; réveille-matin ; compteurs d'électricité ; téléphones et microphones ; moteurs ; locomotion électrique ; bijoux ; récréations électriques ; paratonnerres.

LOMBARD (H.-C.). **Traité de climatologie médicale,** comprenant la météorologie médicale et l'étude des influences du climat sur la santé. 1877-1880, 4 volumes in-8.................... 40 fr.

LORAIN (P.) et **BROUARDEL** (P.). **De la température** du corps humain. 1877, 2 vol. gr. in-8, avec figures et portrait..... 30 fr.

MIARD (A.). **Des troubles fonctionnels et organiques de l'amétropie et de la myopie.** 1872, 1 vol. in-8 de XIII-460 p. 7 fr.

MICHEL. Du microscope et de ses applications. 1857, in-4, 5 pl.. 3 fr. 50

MOITESSIER. La photographie appliquée aux recherches micrographiques, par A. MOITESSIER, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier. 1866, 1 vol. in-18 de 366 p., avec 41 fig. et 3 pl. photogr.......... 7 fr.

— **Emploi de la lumière polarisée** dans l'examen microscopique des farines. 1866, gr. in-8, 24 p., avec 1 pl.......... 2 fr.

MONTILLOT. Téléphonie pratique. 1892, 1 vol. gr. in-8, de VIII-504 p., avec 414 fig. et 4 pl. hors texte.......... 20 fr.

— **La télégraphie actuelle.** 1889, 1 vol. in-16 de 324 p. avec 131 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*).......... 3 fr. 50

— **La lumière électrique.** 1890, 1 vol. in-16 de 408 pages, avec 190 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*).......... 3 fr. 50

PLANTÉ (Gaston). **Phénomènes électriques de l'Atmosphère** (Foudre, grêle, trombes, aurores polaires, etc.), par G. PLANTE, lauréat de l'Institut. 1888, 1 vol. in-16 de 300 p., avec 50 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*).......... 3 fr. 50

De la foudre globulaire. — De la grêle. — Des trombes et des cyclones. — Des aurores polaires. — Expériences permettant de reproduire, à l'aide de courants électriques de haute tension, des phénomènes analogues à ceux de la foudre globulaire, de la grêle, des trombes, des cyclones et des aurores polaires. Analogies et explication des phénomènes obtenus. Relations de cas remarquables.

— **Recherches sur l'électricité.** 1883, 1 vol. in-8, de 322 pages, avec 89 fig. cart.......... 6 fr.

PLYTOFF (G.). **Les sciences occultes.** 1891, 1 vol. in-16 de 320 p., avec 145 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*).. 3 fr. 50

Divination, calcul des probabilités, oracles et sorts, songes, graphologie, chiromancie, phrénologie, physiognomonie, cryptographie, magie, alchimie, astrologie, etc...

— **La magie,** les lois occultes, la théosophie, l'initiation, le magnétisme, le spiritisme, la sorcellerie, le sabbat, l'alchimie, le kabbale, l'astrologie. 1891, 1 vol. in-16 de 312 pages, avec 71 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*).......... 3 fr. 50

PRUNIER. Théorie physique de la calorification. 1876, in-8, 130 p., avec fig.......... 3 fr.

REDARD (Paul). **Traité de thermométrie médicale.** 1885, 1 vol. in-8, de 736 pages, avec fig.......... 12 fr.

REMAK. Galvanothérapie, application du courant galvanique constant au traitement des maladies, 1860, 1 vol. in-8 de 467 p. 7 fr.

ROBERT DE LATOUR (de). **De la chaleur animale.** Éléments et mécanisme, destination physiologique et rôle pathologique. 1885, 1 vol. in-8 de 554 pages.......... 8 fr.

ROBIN (Ch.). **Traité du microscope et des injections,** mode d'emploi, applications à l'anatomie humaine et comparée, à l'histoire naturelle animale et végétale et à l'économie agricole, par Ch. ROBIN, membre de l'Institut. 2e *édition*, 1877, 1 vol. in-8 de 1,101 pages, avec 336 figures et 3 pl.......... 20 fr.

SAUREL. Du microscope, 1857, in-8, 148 p.......... 2 fr. 50

SCOUTETTEN (H.). **De l'électricité** considérée comme une cause principale de l'action des eaux minérales sur l'organisme. 1864, 1 vol. in-8 de 420 pages.......... 6 fr.

— **De l'origine des actions électriques** développées au contact des eaux minérales avec le corps de l'homme et de l'absorption par la peau. 1866, in-12, 54 pages.......... 2 fr.

SEGUIN. Thermomètres physiologiques et thermomètres mathématiques. 1873, in-8, avec tableau clinique.......... 75 c.

SEILER (J.). **De la galvanisation par influence** appliquée au traitement des maladies. 1860, in-8, 157 p, avec fig........ 3 fr.
TEISSIER (J.). **De la valeur thérapeutique des courants continus.** 1878, in-8, 170 pages, avec figures.................. 3 fr. 50
TRIPIER (A.). **Manuel d'électrothérapie** Exposé pratique et critique des applications médicales et chirurgicales de l'électricité. 1861, 1 vol. in-18 de 624 p., avec 100 fig................ 6 fr.
— **Applications de l'électricité à la médecine et à la chirurgie.** 1874, in-8, 88 pages.. 2 fr.
— **Applications obstétricales** de l'électricité. 1876, in-8, 16 pages.. 1 fr.
VERNOIS (Max.) et **GRASSI. Appareils de ventilation et de chauffage.** 1859, in-8.. 1 fr. 50
VIGOUROUX. Electricité statique et son emploi en thérapeutique. 1882, in-8, 103 pages avec 6 planches................. 3 fr. 50
VINAY. Manuel d'asepsie. Stérilisation et désinfection par la chaleur. 1890, 1 vol. in-18 jésus, de 600 p avec 100 fig. cart. 8 fr.

INDUSTRIE — TECHNOLOGIE

BAUDOIN. Les eaux-de-vie et la fabrication du cognac, par M. A. BAUDOIN, directeur du Laboratoire de chimie agricole et industrielle de Cognac. 1893, 1 vol. in-16 de 300 pages, avec 60 figures, cart. *(Bibliothèque des connaissances utiles.)*....... 4 fr.
BOERY. Les plantes oléagineuses et leurs produits et les plantes alimentaires des pays chauds (cacao, café, canne à sucre, etc.). 1889, 1 vol. in-16 de 160 pages, avec 22 figures...... 2 fr.
BOUANT. La galvanoplastie, le nickelage, l'argenture, la dorure et l'électro-métallurgie. 1887, 1 vol. in-16 de 308 pages avec 34 figures *(Bibliothèque scientifique contemporaine)*....... 3 fr. 50
BRÉMOND (Félix). **Précis d'hygiène industrielle** comprenant des *notions de chimie et de mécanique* par le Dr F. BRÉMOND, inspecteur du travail dans l'industrie. 1893, 1 vol. in-18 de 400 pages, avec 100 figures, cartonné.......................... 5 fr.
BREVANS (J. de). **La fabrication des liqueurs et des conserves,** par J. DE BREVANS, chimiste principal au Laboratoire municipal de Paris. Introduction par Ch. GIRARD, directeur du Laboratoire municipal. 1890, 1 vol. in-16 de 384 pages, avec 93 figures, cart. *(Bibliothèque des connaissances utiles)*................. 4 fr.

L'alcool : distillation, purification et rectification. Les liqueurs naturelles : eaux-de-vie, rhum et tafia. Les liqueurs artificielles ; le laboratoire et le matériel du distillateur, les matières premières : essences, esprits aromatiques, teintures, alcoolatures, eaux distillées, sucs ; sirops, liqueurs par distillation et par infusion ; liqueurs par les essences ; vins aromatisés et hydromels ; punchs.
Les conserves : les fruits à l'eau-de-vie et les conserves de fruits.
Analyse et falsifications des alcools et des liqueurs ; statistique et législation.

— **Le pain et la viande,** par J. DE BREVANS. Préface de M. E. RISLER, directeur de l'Institut national agronomique, 1892, 1 vol. in-16 de 360 p., avec 86 fig., cart. *(Bibliotheque des connaissances utiles)*.. 4 fr.

Le pain. — Les Céréales. — La Meunerie. — La Boulangerie. — La Pâtisserie et la Biscuiterie. — Altérations et Falsifications.
La viande. — Les animaux de boucherie. — La Boucherie. — La Charcuterie. — Les animaux de Basse-Cour. — Les Œufs. — Le Gibier. — Les Conserves alimentaires. — Altérations et Falsifications.

— **Les légumes et les fruits.** Préface de M. A. MUNTZ, professeur à l'Institut national agronomique. 1892, 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 131 fig, cart. *(Bibl. des conn. utiles)*............. 4 fr.

BRONGNIART. Mémoires sur les Kaolins ou Argiles à porcelaine, sur la nature, le gisement, l'origine et l'emploi de cette sorte d'argile. 1839-1841, 2 parties in-4, 100 p., avec 6 pl. col... 10 fr.

BROUARDEL. Hygiène des ouvriers employés dans les fabriques d'allumettes chimiques. 1889, gr. in-8, 20 pages. 1 fr.

— **De la responsabilité des patrons dans certains cas de maladies épidémiques.** 1893, in-8, 44 pages.............. 1 fr. 50

BUCHARD. Le matériel agricole. Machines, outils, instruments employés dans la grande et la petite culture. 1890, 1 vol. in-16 de 384 pages, avec 142 figures cart. (*Bibl. des conn. utiles*)..... 4 fr.

Charrues, scarificateurs, herses, rouleaux, semoirs, sarcleuses, bineuses, moissonneuses, faucheuses, faneuses, batteuses, rateaux tarares, trieurs, hache paille, presses, coupe-racines, appareils de laiterie, vinification, distillation, cidrerie, huilerie, scierie, machines hydrauliques, pompes, arrosages, brouettes, charrettes, porteurs, manèges, roues hydrauliques, moteurs aériens, machines à vapeur.

— **Constructions agricoles** et architecture rurale. 1889, 1 vol. in-16, de 392, pages, avec 143 figures, cartonné................ 4 fr.

Matériaux de construction; préparation et emploi; maisons d'habitation; étables, écuries, bergerie, porcheries, basse-cour, granges, magasins à grains et à fourrages, laiteries, cuveries, pressoirs, magnaneries, fontaines, abreuvoirs, citernes, pompes hydrauliques agricoles; drainage; disposition générale des aliments; alignements, mitoyenneté et servitudes; devis et prix de revient.

CAMBON. Le vin et l'art de la vinification. 1892, 1 vol. in-16 de 324 pages, avec 67 fig. cartonné (*Bibl. des conn. utiles*)..... 4 fr.

Le raisin et le moût, la fermentation, la vinification, composition et analyse du vin, vinifications spéciales, maladies des vins, altérations et sophistications des vins, l'outillage vinaire, production du vin dans le monde, achat, livraison et transport du vin, etc.

CHEVREUL. Des couleurs *et de leurs applications aux arts industriels*, à l'aide des cercles chromatiques, par E. CHEVREUL, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, professeur au Muséum d'histoire naturelle de Paris, membre de l'Institut, 2e *édition*. 1888, 1 vol. in-folio, avec 27 pl. col., cart. 40 fr.

— **Recherches sur la teinture**, 2e, 3e et 4e mémoires, 1836, in-4, 77 pages.. 4 fr.
5e mémoire, 1837, in-4, 47 pages........................... 3 fr.
6e mémoire, 1837, in-4, 84 pages........................... 3 fr.

COQUAND (H.). Traité des roches considérées au point de vue de leur origine, de leur composition, de leur gisement et de leurs applications à la géologie et à l'industrie, suivi de la description des minerais qui fournissent les métaux utiles. 1857, 1 volume in-8, avec figures.. 7 fr.

CUYER (Ed.). Le dessin et la peinture, par ED. CUYER, prosecteur à l'Ecole nationale des Beaux-Arts, professeur aux Ecoles de la ville de Paris, 1893, 1 vol. in-16 de 350 p. avec 250 figures.. 5 fr.

Dessin linéaire géométrique. — Dessin géométral. — Dessin perspectif. — Perspective d'observation. — Peinture. — Lois physiques et chimie des couleurs. — Procédés de peinture; pastel, gouache, aquarelle, huile.

CZYSZKOWSKI. Les minerais de fer dans l'écorce terrestre. 1884, 1 vol. in-8, de 222 pages avec atlas in-4 de 8 pl..... 15 fr.

DELPECH. L'industrie du caoutchouc soufflé. Nouvelles recherches sur l'intoxication par le sulfure de carbone. 1863, in-8, 128 pages.. 2 fr. 50

DELPECH et **HILLAIRET. Accidents auxquels sont soumis les ouvriers employés à la fabrication des chromates,** 1869, in-8, 30 pages.. 4 fr.

DESAYVRE. Etudes sur les maladies des ouvriers de manufactures d'armes de Châtellerault. 1856, in-8, 116 p. 2 fr. 50

DUJARDIN. L'Essai commercial du vin. 1892, 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 100 figures, cartonné (*Bibliothèque des connais. utiles*).. 4 fr.

Essai des moûts, dosage de l'alcool, de l'extrait sec, des cendres, du sucre, du tanin, de la glycérine, etc... recherche de la présence des raisins secs, du plâtre de l'acide sulfurique, de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide borique, de l'acide salicylique, la saccharine, des colorants, etc... maladies du vin. Fabrication, analyse et essai des vinaigres.

DU MESNIL (O.). **L'hygiène à Paris, l'habitation du pauvre,** par le docteur O. Du Mesnil, membre du Comité consultatif d'hygiène de France. Préface par Jules Simon de l'Institut, 1890. 1 vol. in-16 de 250 p. (*Bibliothèque scient.contemp.*)..... 3 fr. 50

FERRAND (E.). et **DELPECH** (A.). **Premiers secours** en cas d'accidents et d'indispositions subites, 4e *édition*, augmentée des nouvelles instructions du conseil de salubrité. 1890, 1 vol. in-16 de 360 pages, 86 fig., cart.. 4 fr.

FERVILLE (E.). **L'industrie laitière** : le lait, le beurre et le fromage. 1888, 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 50 figures, cartonné (*Bibliothèque des connaissances utiles*).................... 4 fr.

Le lait : essayage; vente; lait condensé; le beurre; la crème; système Swartz; écrémeuses centrifuges; barattage; délaitage mécanique; margarine; fromage; frais et raffinés, fromages pressés et cuits; construction des laiteries : comptabilités, enseignement.

FOLIN (de). **Bateaux et navires,** progrès de la construction navale à tous les âges et dans tous les pays par le marquis de Folin, ancien officier de marine, 1893, 1 vol. in-16 de 318 pages avec 132 figures (*Bibl. scient. contemp.*).................. 3 fr. 50

Radeaux et *pirogues ; embarcations de pêche* sur les côtes de France, des mers du Nord, d'Espagne, de Portugal, d'Italie, de l'archipel Grec, d'Egypte, du Maroc, du Japon, de la Chine, et des deux Amériques; *flotteurs de transport,* bricks, goëlette, caboteurs, *bâtiments de servitude,* pontons dragues, docks flottants, brûlots, ponts de bateaux, etc. *Bâtiments de commerce,* trois mâts, paquebots, *bâtiments de guerre,* lougres, corvettes, frégates, vaisseaux à deux et à trois ponts, cuirassés, torpilleurs. *Flotteurs de plaisance, flotteurs sous-marins.*

FONSSAGRIVES. Hygiène et assainissement des villes. Campagnes et villes; rues; quartiers; plantations; promenades; éclairages; cimetières; égoûts; eaux publiques; atmosphère; population : salubrité; 1874, 1 vol. in-8 de 568 pages...... 8 fr.

GALLARD. Du vinage et des falsifications des vins. 1886, in-8, 32 pages.. 1 fr.

GALLOIS (E.). **La poste, le télégraphe et les moyens de communication** chez les différents peuples à travers les âges. 1894, 1 vol. in-16, de 350 pages avec 150 figures (*Bibliohèque scientifique contemporaine*).. 3 fr. 50

DUCHARTRE. Éléments de botanique, comprenant l'anatomie l'organographie, la physiologie des plantes, les familles naturelles et la géographie botanique par P. DUCHARTRE, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, 3e *édition*, 1885, 1 vol. in-8 de VIII-1272 pages avec 571 figures, cart... 20 fr.

DUCHESNE. Chronique du travail en horticulture, ou traité d'arboriculture, de culture maraîchère et de floriculture. 1893, 1 vol. in-8 de 416 pages.................................... 3 fr.

DUJARDIN. L'essai commercial des vins. 1892, 1 vol. in-16 de 368 p., avec 166 fig. cart. (*Bibl. des conn. utiles*)........ 4 fr.

DUSSUC. (E.). **Les ennemis de la vigne** (insectes et champignons). et les moyens de les détruire, 1893, 1 vol. in-16 de 350 p. avec 120 fig., cart. (*Bibl. des conn. utiles*).................... 4 fr.
Ouvrage couronné par la Société nationale d'agriculture de France.

FITZ-JAMES (Duchesse de). **La pratique de la viticulture.** Adaptation des cépages américains aux vignobles français. 1893, 1 volume in-16 de 350 pages avec 100 figures, cart. (*Bibl. des conn. utiles*).. 4 fr.

GALLARD. Du vinage et des falsifications des vins. 1886, in-8, 32 pages...... .... 1 fr.

GAUTIER (A.). **Sophistication et analyse des vins,** par A. GAUTIER, membre de l'Institut, professeur de chimie à la Faculté de médecine. 4e *édition*, 1891, 1 vol, in-18 jésus de 356 p., avec 4 pl. coloriées, cartonné.................................. 6 fr.

HÉRAUD. Nouveau dictionnaire des plantes médicinales. Description, habitat et culture, récolte, conservation, partie usitée, composition chimique, formes pharmaceutiques et doses, action, usage, précédé d'une étude générale sur les plantes médicinales au point de vue botanique, pharmaceutique et médical, avec une clef dichotomique, tableau des propriétés médicinales et mémorial thérapeutique. 2e *édition*. 1884, 1 vol. in-18 jésus de 621 p., avec 273 fig., cart.. 6 fr.

HERPIN. La vigne et le raisin. Histoire botanique et chimique, effets physiologiques et thérapeutiques. 1 vol. in-16 de 400 pages (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)............... 3 fr. 50

JUSSION O'NEALE. Procédé pour la conservation des vins et le remplacement du plâtrage. 1893, in-8, 43 pages....... 1 fr. 50

LAVALLÉE (A.). **Arboretum Segrezianum.** Enumération des arbres et arbrisseaux cultivés à Segrez (Seine-et-Oise), 1877, 1 vol. in-8 de XLVIII-329 pages................................ 8 fr.

— **Arboretum Segrezianum. Icones selectœ arborum et fruticum in hortis Segrezianis collectorum.** Description et figures des espèces nouvelles rares ou critiques de l'Arboretum de Segrez, par Alph. LAVALLÉE, président de la Société d'horticulture. 1885, 1 vol. in-4 avec 26 planches, tirées en taille douce noires et coloriées, cartonné.............................. 60 fr.

— **Les clématites à grandes fleurs** (Mégalanthès). Description et iconographie des espèces cultivées dans l'Arboretum de Segrez. 1884, 1 vol. in-4 avec 24 pl. tirées en taille douce, cart..... 40 fr.

LEMAIRE. (C.). **Cactearum aliquot novarum** ac insuetarum descriptio, 1838, in-4, XIV-40 pages, 1 planche................. 1 fr.

LUBBOCK (Sir John). **La vie des plantes,** par sir John LUBBOCK, membre de la Société royale de Londres, 1889, 1 vol. in-8 de 311 p., avec 211 figures.. 6 fr.

MONAVON (M.). **La coloration artificielle des vins.** 1890, 1 vol. in-16 de 160 p. avec fig. (*Petite bibliothèque scient.*)....... 2 fr.

IVISON Y O'NEALE. Procédé pour la conservation des vins et le remplacement du plâtrage. 1893, in-8, 44 p.......... 1 fr. 50

KNAB (L.). **Les minéraux utiles et l'exploitation des mines,** par KNAB, ingénieur, répétiteur de métallurgie à l'Ecole centrale des Arts et manufactures. 1888, 1 vol. in-16 de 392 pages, avec 75 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)...... 3 fr. 50

Gisement des minéraux utiles. Combustibles minéraux. Sel gemme. Minerais. Mines de la France et de ses colonies. Recherches des mines. Abattage. Exploitation. Voies de communication. Transports. Extraction des produits. Aménagement des eaux. Aérage. Eclairage. Préparation mécanique des minerais.

LACROIX-DANLIARD. La plume des oiseaux, histoire naturelle, mœurs, habitation et chasse des oiseaux dont la plume est utilisée, préparation et mise en œuvre de la plume, usages guerriers, jouets, parure et habillement, usages domestiques, etc. 1891, 1 vol. in-16 de 368 p., avec 94 fig., cart................. 4 fr.

— **Le poil des animaux et les fourrures,** histoire naturelle et chasse des animaux à fourrures, industrie des pelleteries et fourrures, poils et laines, industrie de la chapellerie et de la brosserie, etc 1892, 1 vol. in-16 de 419 p., avec 79 fig., cart. 4 fr.

LARBALETRIER. L'alcool au point de vue chimique, agricole, industriel, hygiénique et fiscal. 1888, 1 vol. in-16 de 350 pages, avec 50 figures.. 3 fr. 50

Propriétés physiques. Caractères chimiques. Dérivés. Matières alcoolisables. Fermentation alcoolique. Boissons alcooliques. Distillation. Alcools d'industrie. Purification et rectification. Spiritueux et liqueurs alcooliques. Altérations et falsifications. Action sur la santé. Usages. Impôts.

— **Les engrais et la fertilisation du sol.** 1891, 1 vol. in-16 de 352 pages, avec 74 figures, cart. (*Bibl. des conn. utiles*)..... 4 fr.

L'alimentation des plantes de la terre arable. Les amendements, chaulages, marnages, plâtrages. Les engrais végétaux. Les engrais animaux, le guano. Les engrais organiques mixtes et le fumier de ferme. Les engrais chimiques, composition et emploi, préparation, achat, formules,

LASGOUTTE. Examen des procédés de vidange en usage à Paris, 1880, in-8, 64 p.. 2 fr.

LAUTH (Ch.). **La manufacture nationale de Sèvres**. Mon administration. Notices scientifiques et documents administratifs. 1889. 1 vol. in-8 de 453 p.. 8 fr.

LAYET. Hygiène des professions et des industries, par A. LAYET, professeur à la faculté de medecine de Bordeaux, 1876, 1 vol. in-18 de XIV-500 p.. 5 fr.

LEFÈVRE (J.). **Le chauffage et les applications de la chaleur** dans l'industrie et l'économie domestique, par Julien LEFEVRE, professeur à l'Ecole des Sciences de Nantes, 1 volume in-16, de 355 pages, avec 188 figures, cartonné........................ 4 fr.

La ventilation naturelle, par cheminée chauffée et mécanique. Chauffage par les cheminées et par les poêles, fixes ou mobiles, chauffage des calorifères, par l'air chaud, l'eau chaude, la vapeur, chauffage des cuisines, des bains, des serres, des voitures et des wagons, etc. Transformation des liquides en vapeur : *distillation* (de l'eau, de l'alcool et du goudron de houille), *évaporation, séchage et arrosage.* Destruction des microbes et des germes, désinfection et conservation des matières alimentaires. Production du froid, *mélanges réfrigérants, machines frigorifiques, fabrication et conservation de la glace et des matières alimentaires.*

LEFÈVRE (J.). **La photographie**, et ses applications aux sciences, aux arts et à l'industrie. 1888, 1 vol. in-16 de 350 p., avec 100 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)........... 3 fr. 50

Méthodes et appareils photographiques. Principe de la photographie. Positifs aux sels d'argent. Retouche. Négatifs sur collodion sec et au gélatino-bromure d'argent, charbon. Achromatisme des objectifs, correction des foyers. Objectifs simples et composés. Mise au point. Chambres noires d'atelier. Appareils de voyage et de poche. Photographie sans objectif et sans appareils. Temps de pose. Obturateurs. Atelier et éclairage. Laboratoire.
Applications de la photographie. — Gravure photographique. Photolithographie et phototypie. Phototypographie. Photographie des couleurs. Photographie instantanée. Stéréoscope. Vues panoramiques. Agrandissements. Photographie microscopique. Photomicrographie. Photographie astronomique.

— **Savons et bougies.** 1894, 1 vol. in-16, de 400 pages avec 100 figures, cartonné (*Encyclopédie de chimie industrielle*).... 5 fr.

LEGRAND (A.). **L'eau de Seltz**, et la fabrication des boissons gazeuses. 1861, in-12, 108 pages.................................. 1 fr.

LONDE (A.). **Aide-mémoire de photographie**, par Albert LONDE, directeur du service de photographie de la Salpêtrière, 1893, 1 vol. in-16 de 320 p., avec 51 fig. et 1 pl. en photocollographie, cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*)................ 4 fr.

La lumière. — Le matériel photographique. — La Chambre noire, l'Objectif, l'Obturateur, le Viseur, le Pied. — L'Atelier vitré. — Le Laboratoire. — Le Négatif. — Exposition, développement. — Le Positif. — Procédés photographiques. — La Photocollographie. — Les Agrandissements. — Les Projections. — La Reproduction des couleurs. — Orthochromatisme. — Procédé Lippmann. — La Photographie à la lumière artificielle.

MELIER (E.) **De la santé des ouvriers employés dans les manufactures de tabac.** 1846, in-4, 45 pages............. 2 fr.

MICHEL (A.-E.). **Nature et cause présumée des accidents survenus parmi les ouvriers qui travaillent aux fondations, à l'air comprimé** à Toulon. 1880, in-8, 55 p.............. 2 fr.

MONAVON (M.). **La coloration artificielle des vins**, 1890, 1 vol. in-16 de 160 p., avec fig. (*Petite biblioth. scient.*).......... 2 fr.

MONTILLOT. **La télégraphie actuelle** en France et à l'étranger, lignes, réseaux, appareils, téléphones par le colonel Louis MONTILLOT, directeur de télégraphie militaire. 1889, 1 vol. in-16, de 324 p., avec 131 figures (*Bibliot. scient. contemp.*)....... 3 fr. 50

— **La lumière électrique**, générateurs, foyers, distributions, applications. 1890, 1 vol. in-16, de 408 pages, 190 figures (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)....................... 3 fr. 50

MONT-SERRAT (E. de) et **BRISAC**. **Le gaz et ses applications** éclairage, chauffage, force motrice, par E. de MONT-SERRAT et BRISAC, ingénieurs de la Cie parisienne du gaz, 1892, 1 vol. in-16, de 368 pages, avec 86 fig., cart. (*Bibl. des conn. utiles*)..... 4 fr.

Fabrication du gaz et canalisation des voies publiques. Eclairage : principaux brûleurs à gaz, éclairage public et privé. Chauffage : applications à la cuisine et à l'économie domestique, applications industrielles, emploi dans les laboratoires. Moteurs à gaz. Sous-produits de la fabrication du gaz.

PATISSIER (Ph.). **Traité des maladies des artisans.** 1822, 1 vol. in-8, 433 pages (7 fr.).................................. 3 fr.

PIESSE (S.). **Histoire des parfums**, poudres, vinaigres, dentifrices, fards, teintures, cosmétiques, etc., édition française par F. Chardin-Hadancourt et H. Massignon, parfumeurs et G. Halphen, chimiste au laboratoire du ministère du commerce. 1889, 1 vol. in-16 de 372 pages, avec 68 figures, cart. (*Bibliothèque des connaissances utiles*).. 4 fr.

La parfumerie à travers les siècles ; histoire naturelle des parfums d'origine végétale et d'origine animale ; hygiène des parfums et des cosmétiques ; hygiène des cheveux et préparations épilatoires ; poudres et eaux dentifrices ; teintures, fards, rouges, etc.

— **Chimie des parfums et fabrication des savons**, odeurs, essences, eaux aromatiques, pommades, etc.. 1890, 1 vol. in-16 de 397 p., avec 78 fig., cartonné (*Bibl. des conn. utiles*)........ 4 fr.

Extraction des parfums; propriétés, analyse, falsifications des essences; essences artificielles; applications de la chimie organique à la parfumerie ; fabrication des savons ; études des substances employees en parfumerie; formules et recettes pour essences, extraits, bouquets, eaux composées, poudres, etc.

PIET. **Blanchisseries, Désinfection, Lavoirs publics,** installations procédés et appareils spéciaux, par Jules Piet, ingénieur, 1892, 1 vol. in-8, de 200 p., avec 110 figures....... 3 fr. 50

REDARD. **Examen de la vision**, chez les employés de chemins de fer. 1880, in-8, 64 pages, avec 4 pl. coloriées............. 4 fr.

RICHE (Alfred). Monnaies, médailles et bijoux, essai et contrôle des ouvrages d'or et d'argent, par M. A. Riche, directeur des essais à la Monnaie de Paris. 1889, 1 vol. in-16 de 100 p., avec fig. cart. (*Biliothèque des connaissances utiles*)............. 4 fr.

La monnaie à travers les âges. Les systèmes monétaires. L'or et l'argent. Extraction. Affinage. Fabrication des monnaies, La fausse monnaie. Les médailles et les bijoux, jusqu'à la fin du XVIIIe siècle et sous le régime actuel. La garantie et le contrôle en France et à l'étranger.

RICHE (A.). et **GELIS**. **L'art de l'essayeur**. 1888. 1 vol. in-16 de 394 p., avec 94 fig. cart. (*Biblioth. des connaiss. utiles*)..... 4 fr.

Principales opérations : fourneaux; vases; connaissances théoriques générales ; agents et réactifs ; argent ; or ; platine ; palladium ; plomb ; mercure ; cuivre ; étain ; antimoine ; arsenic ; nickel ; cobalz ; zinc ; aluminium ; fer.

SCHŒLLER (A.). **Les chemins de fer,** par A. Schœller, ingénieur des arts et manufactures, inspecteur de l'exploitation du chemin de fer du Nord. 1892, 1 vol. in-16 de 50 pages, avec 50 fig. (*Bibliothèque scientifique contemporaine*)........... 3 fr. 50

Construction, exploitation, traction. La voie, les gares, les signaux, les appareils de sécurité, la marche des trains, la locomotive, les véhicules, les chemins de fer métropolitains de montagne à voie étroite. Les tramways et les chemins de fer électriques.

TARDIEU. **Etude hygiénique sur la profession de mouleur en cuivre**. 1855, in-12................................ 1 fr. 25

TARDIEU (A.). et **ROUSSIN**. **Mémoire sur la coralline,** et sur le danger que présente l'emploi de cette substance dans la teinture de certains vêtements. 1869. in-8, 22 pages............ 1 fr.

TASSART. Les matières colorantes et la chimie de la teinture, par L. TASSART, répétiteur à l'Ecole centrale des arts et manufactures, chimiste de la Société des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis (Etablissements Poirier et Dalsace). 1889. 1 vol. in-16, de 320 pages, avec 30 fig. cartonné. (*Bibliothèque des connaissances utiles*)........ 4 fr.

Matières textiles : fibres d'origine végétale, coton, lin, chanvre, jute, ramie ; fibres d'origine animale, laine et soie ; matières colorantes minérales, végétales et animales ; matières tannantes ; matières colorantes artificielles ; dérivés du triphényl-méthane, phtaléines ; matières colorantes nitrées et azoïques, iodophénone, safranine, etc. ; analyse des matières colorantes ; mordants d'alumine, de fer, de chrome, d'étain, etc. ; matières employées pour l'apprêt des tissus ; des eaux employées en teinturerie et de leur épuration.

TASSART. L'industrie de la teinture. 1890, 1 vol. in-16, de 305 p., avec 56 figures, cart. (*Bibl. des connaissances utiles*). 4 fr.

Le blanchiment du coton, du lin, de la laine et de la soie ; le mordançage ; la teinture à l'aide des matières colorantes artificielles (matières colorantes dérivées du triphényl-méthane, phtaléines ; safranine, alizarine, etc.) ; de l'échantillonnage ; manipulation et matériel de la teinture des fibres textiles, des filés et des tissus ; rinçage, essorage, séchage, apprêts, cylindrage, calandrage, glaçage, etc.

VERNOIS (Max.). **Traité d'hygiène industrielle et administrative**, comprenant l'étude des établissements insalubres, dangereux et incommodes. 1860, 2 vol. in-8........ 16 fr.

— **Action des poussières sur la santé des ouvriers charbonniers et mouleurs en bronze**. 1858, in-8, 40 p........ 1 fr 50

— **Accidents produits par l'emploi des verts arsénicaux**. 1859. in-8, 30 p., 1 pl........ 1 fr. 50

— **Préparation des soies de porcs**. 1861, in-8........ 50 c.

— **Fabrication des pains à cacheter**. 1864, in-8, 16 p.... 50 c.

VESQUE. Traité de botanique agricole et industrielle, par J. VESQUE, maître de conférences à la Faculté des sciences de Paris et à l'Institut agronomique. 1885, 1 vol. in-8 de XVI-976 p., avec 598 figures, cart........ 18 fr.

VIBERT. La névrose traumatique. Etude médico-légale sur les blessures produites par les accidents de chemin de fer. 1893, 1 vol. in-8, de 170 pages........ 5 fr.

VIGNON (L.). **La soie**, au point de vue scientifique et industriel, par L. VIGNON, sous-directeur de l'Ecole de chimie industrielle de Lyon. 1 vol. in-16 de 370 p., avec 31 fig. cart........ 4 fr.

Le ver à soie ; la sériciculture et les maladies du ver à soie ; la soie ; le triage et le dévidage des cocons ; étude physique et chimique de la soie grège ; le moulinage ; les déchets de la soie et l'industrie de la schappe ; les soieries ; essai ; conditionnement et titrage ; la teinture ; le tissage ; finissage des tissus ; impression ; apprêts ; classification des soieries ; l'art dans l'industrie des soieries ; documents statistiques sur la production des soies et soieries.

VOINESSON DE LAVELINES. L'industrie des Cuirs et Peaux, 1894, 1 vol. in-16 de 400 p. avec 100 fig. cart. (*Encyclopédie de chimie industrielle*)........ 5 fr.

WITZ (A.). **La machine à vapeur**, par A. WITZ, docteur ès-sciences, ingénieur des arts et manufactures. 1891, 1 vol. in-16 de 324 p., avec 80 fig. cart. (*Bibl. des conn. utiles*)........ 4 fr.

Théorie générique et expérimentale de la machine à vapeur. Détermination de la puissance des machines. Classification des machines à vapeur. Distribution par tiroir et à déclic. Organes de la machine à vapeur. Types de machines, machines à grandes vitesses, horizontales et verticales. Machines locomobiles demi-fixes et servo-moteurs, machines compactes, machines rotatives et turbo-moteurs.

ENCYCLOPÉDIE DE CHIMIE INDUSTRIELLE ET DE MÉTALLURGIE

Nouvelle collection de volumes in-16 d'environ 400 pages illustrés de nombreuses figures

à 5 fr. le volume cartonné

En vente :

Guichard	professeur à l'Ecole industrielle d'Amiens.	**Principes de chimie industrielle.**
—	—	**Les eaux industrielles.**
Halphen	chimiste au Laboratoire du Ministère du Commerce.	**Couleurs et Vernis.**
—	—	**L'industrie de la Soude.**
Horsin-Déon ...	ingénieur chimiste.	**Le Sucre.**
Lefèvre	professeur à l'Ecole des sciences de Nantes.	**Savons et Bougies.**
Lejeal	préparateur de métallurgie au Conservatoire des Arts et Métiers.	**L'Aluminium, le magnésium, le barium et le strontium.**
Trillat	expert chimiste au tribunal de la Seine.	**Les produits chimiques employés en médecine.**
Voinesson	chimiste au Laboratoire municipal.	**Cuirs et Peaux.**
Weiss (P. L.)...	ingénieur des mines.	**Le Cuivre.**

Pour paraître en 1894

Boucheron (H.).	professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.	**La Bière.**
Brevans (J. de).	chimiste au Laboratoire municipal.	**Les Conserves alimentaires.**
Coreil	directeur du Laboratoire municipal de Toulon.	**Les eaux potables.**
Jannetaz	ingénieur des Arts et Manufactures.	**L'Electrochimie et l'Electrométallurgie.**
Lebreton (F.)..	professeur à l'Ecole des mines de Saint-Etienne.	**Le Fer.**
—		**L'Acier.**
Pouchet (G.)....	professeur à la Faculté de médecine de Paris.	**L'Eau.**
Roman	ingénieur des Arts et Manufactures.	**Les Explosifs.**

Le Gérant : J.-B. Baillière.

Imprimerie de l'Ouest, A. Nézan, Mayenne.

BIBLIOTHÈQUE DES CONNAISSANCES UTILES

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE

BOIS (D.). **Les plantes d'appartements et les plantes de fenêtres.** 1 vol. in-18, 360 p., 150 fig. cart. .... 4 fr.
— **Le petit jardin.** 1 vol. in-18 de 350 p., 150 fig., cart. . 4 fr.
BUCHARD. **Constructions agricoles et architecture rurale.** 1 vol. in-18, avec 143 fig., cart. .... 4 fr.
— **Le matériel agricole.** 1 vol. in-18, cart. .... 4 fr.
CAMBON. **Le vin et la vinification.** 1 vol. in-18., cart.... 4 fr.
COUPIN. **L'aquarium d'eau douce.** 1 v. in-18, 228 fig., cart. 4 fr.
— **L'amate**[illegible] g., cart. 4 fr.
DUJARDIN. [illegible] in-16, avec 100 fig., [illegible] ..... 4 fr.
DUSSUC. **L**[illegible] , cart. 4 fr.
FERVILLE [illegible] le fromage. 1 vol. in[illegible] ..... 4 fr.
FITZ-JAMES [illegible] **re. Applica**tion des [illegible] vol. in-18 jés., ave[illegible] .. 4 fr.
FONTAN. [illegible] cart. 4 fr.
GOBIN. **L**[illegible] t.. 4 fr.
— **La pis**[illegible] .. 4 fr.
GUNTHER [illegible] **térinaire homœo**[illegible] .. 4 fr.
GUYOT. [illegible] .. 4 fr.
LARBALE[illegible] .. 4 fr.
LOCARD. [illegible] ol. in-18 jés., av[illegible] ... 4 fr.
MONTILL[illegible] art. 4 fr.
— **Les in**[illegible] .. 4 fr.
MOREAU. [illegible] és., avec 51 fig.. [illegible] .. 4 fr.
PERTUS. [illegible] .. 4 fr.
RELIER. [illegible] t. 4 fr.
SAUVAIG[illegible] ée. 1 vol. in-18 j[illegible] .. 4 fr.
SCHRIBA[illegible] fig. 4 fr.

BACHELE[illegible] urrir les enfants. 1 vol. in-18 jés., cart. .... 4 fr.
BREVANS. **Le pain et la viande.** 1 vol. in-18 j., fig., cart. 4 fr.
— **Les légumes et les fruits.** 1 vol. in-18 jés., fig., cart... 4 fr.
DALTON. **Physiologie et hygiène des écoles.** 1 vol. in-18. 4 fr.
ESPANET. **La pratique de l'homœopathie.** 1 vol. in-18, cart. 4 fr.
FERRAND et DELPECH. **Premiers secours en cas d'accidents et d'indispositions subites.** 1 vol. in-18, avec fig., cart.... 4 fr.
HERAUD. **Les secrets de l'économie domestique.** 1 vol. in-18 4 fr.
— **Les secrets de l'alimentation.** 1 vol. in-18, fig., cart... 4 fr.
LEBLOND. **Gymnastique et exercices physiques.** 1 vol. in-18. 4 fr.
SAINT-VINCENT. **Nouvelle médecine des familles.** 1 vol. in-18. 4 fr.

ENVOI FRANCO CONTRE UN MANDAT SUR LA POSTE

